

SÉRIE A, N° 3087

N° D'ORDRE :

3959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE MARONI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT
MOLECULAIRE SUR LES PROPRIÉTÉS SPECTRO-
SCOPIQUES DU GROUPE CARBONYLE EN ULTRA-
VIOLET ET EN INFRAROUGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

MM. KIRRMANN..... *Président.*

NÉEL (Invité).....	} <i>Examineurs.</i>
DUBOIS.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

SÉRIE A, N° 3087

N° D'ORDRE :

3959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE MARONI

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT
MOLÉCULAIRE SUR LES PROPRIÉTÉS SPECTRO-
SCOPIQUES DU GROUPE CARBONYLE EN ULTRA-
VIOLET ET EN INFRAROUGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 janvier 1958 devant la Commission d'examen.

MM. KIRRMANN.....	<i>Président.</i>
NÉEL (Invité).....	} <i>Examineurs.</i>
DUBOIS.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958



PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WIEMANN.....	T	Chimie organ. structurale.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	HOCART	T	Minéralogie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
BARNABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie.	MALAVARD	T	Aviation
TEISSIER	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	BÉNAUD	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. des Fonctions.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PIVETEAU	T	Géologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Mécanique générale	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
COULOMB	T	Physique du Globe.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON...	T	Physiologie générale.
KASTLER	T	Physique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
EPHRUSSI	T	Génétique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
WUERNER	T	Biologie physico-chimique	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
MAX MORAND.....	T	Physique.	E. ROCH	T	Géologie.
SOLEILLET	T	Physique.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T	Astronomie.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	RIZET	T	Génétique.
PETIT	T	Biologie maritime.	ROUTIER	T	Géologie appliquée.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques
GAILLEN	T	Embryologie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOUCRAY	T	Chimie (P.C.B.).
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	BRUSSET	T	Chimie (P.C.B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY	T	Physique théorique.
L'HÉRIETIER	T	Génétique.	LENOIRNANT	T	Physiologie.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
PONCIN	T	Mécanique des fluides	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DUBREIL	T	Arithm. et théorie des nombres.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
QUELET	T	Chimie organique.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	LEDERER	T	Chimie biologique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	T	Mathématiques.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	M ^{me} LELONG - FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).
JUNG	T	Pétrographie.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
			J. DUBOIS	T	Chimie.
			LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
			LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
			MICHEL	T	Chimie (P.C.B.).
			OLMER	T	Chimie énergétique générale.

AVANT-PROPOS

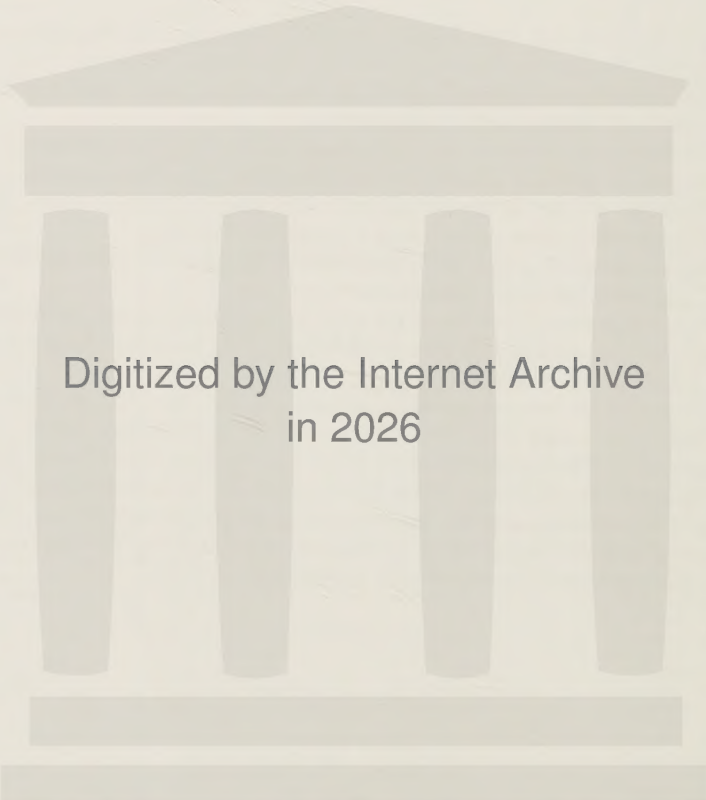
Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de la Sarre, sous la direction attentive et amicale de M. le Professeur J.-E. Dubois à qui j'exprime mon affectueuse reconnaissance.

M. le Professeur Kirmann a bien voulu suivre le développement de mon travail et m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je suis heureux de lui adresser ici mes vifs remerciements pour son accueil toujours si bienveillant et ses conseils judicieux.

Je sais également gré à M. le Professeur Barchewitz de tout l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner.

Enfin, je n'oublie pas mes camarades de laboratoire, en particulier R. Luft, et les membres du personnel technique à la complaisance desquels j'ai eu souvent recours.

Le sujet de la deuxième thèse m'a été confié par M. le Professeur Néel, qui avait bien voulu m'accueillir, à Grenoble, dans son Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et m'initier aux disciplines de la recherche dans le domaine du paramagnétisme, de 1948 à 1950. Depuis lors M. Néel n'a pas cessé de m'accorder un intérêt bienveillant et l'appui de sa haute autorité. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT MOLÉCULAIRE SUR LES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DU GROUPE CARBONYLE EN ULTRAVIOLET ET EN INFRAROUGE

Par PIERRE MARONI

INTRODUCTION

La modification de la structure électronique du chromophore $C=O$ dans une molécule cétonique saturée, sous l'influence de la lumière ultraviolette, fait apparaître, dans la partie moyenne du spectre, une bande d'absorption de faible intensité située aux alentours de $36\,000\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part la vibration fondamentale de valence du groupe $C=O$, excitée par les radiations infrarouges, donne naissance à une bande intense localisée vers $1\,710\text{ cm}^{-1}$.

L'effet de l'environnement moléculaire sur la position de ces deux bandes caractéristiques du carbonyle n'a pas été étudié jusqu'à maintenant d'une façon précise. En ultraviolet on a simplement remarqué que le maximum d'absorption se déplace vers le rouge lorsque le nombre de substituants augmente au voisinage immédiat du groupe fonctionnel, mais on n'a effectué aucune mesure quantitative de ces déplacements en fonction du nombre et de la position des ramifications. En infrarouge la fréquence d'élongation $\nu(C=O)$ était considérée jusqu'à ces dernières années comme pratiquement indépendante de l'environnement moléculaire, et c'est tout récemment qu'une influence faible mais systématique de la longueur de la chaîne et des ramifications contiguës au carbonyle a été mise en lumière. Cependant le nombre des

composés examinés était trop restreint pour permettre une généralisation définitive.

Nous avons donc entrepris une étude quantitative précise de la position des deux bandes caractéristiques du carbonyle en fonction de la structure moléculaire. Nous avons choisi pour ce travail deux séries de corps :

1° des cétones saturées aliphatiques, de chaînes carbonées aussi variées que possible ;

2° des β -hydroxycétones à fonction alcool primaire, secondaire ou tertiaire, pour lesquelles il était intéressant d'examiner l'influence du radical hydroxyle en β sur les maxima d'absorption du $C=O$.

Nous exposons l'ensemble de nos résultats dans les deux premières parties de notre travail consacrées respectivement au domaine ultraviolet et infrarouge du spectre.

Dans la première partie nous donnons d'abord un résumé succinct de quelques résultats préliminaires établis dans un travail antérieur ⁽¹⁾ (chapitre premier). Puis nous montrons comment nous les avons élargis en considérant simultanément l'influence de l'environnement moléculaire et de la polarité du milieu sur la position du maximum d'absorption des cétones saturées. Nous établissons des règles de calcul assez générales qui permettent de prévoir les fréquences d'une cétone quelconque dans l'hexane, l'alcool, l'eau, et éventuellement dans d'autres solvants (chapitre II).

L'effet assez complexe du groupe hydroxyle en β , sur la position de la bande $C=O$ dans les divers solvants, est examiné dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV enfin nous cherchons comment nos résultats peuvent s'insérer dans le cadre des connaissances théoriques acquises tout récemment sur la nature des transitions électroniques ainsi que sur les effets de solvants.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des variations de la bande $\nu(C=O)$ en infrarouge dans les cétones et les β -cétols. Les phénomènes paraissent plus complexes qu'en ultraviolet et l'on peut déterminer seulement d'une manière qualitative les facteurs structuraux influant sur la position de la bande.

Cette étude spectroscopique a nécessité l'examen d'un grand nombre de cétones et de β -hydroxycétones. Les méthodes d'obtention et de purification des premières ont été décrites antérieurement ⁽¹⁾. Pour la préparation des β -cétols nous avons dû faire appel à des procédés de condensation assez divers et résoudre certains problèmes d'orientation.

(¹) P. MARONI, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1955.

D'autre part la purification spectroscopique rigoureuse de nos échantillons s'est révélée souvent longue et délicate et nous a contraint à mettre au point quelques techniques particulières. Nous résumons l'essentiel de ce travail purement chimique dans la *troisième partie* de notre exposé.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption suivant la structure des cétones saturées aliphatiques.

I. — *Résultats de la littérature.* — Depuis le début du siècle, divers chercheurs ont déterminé la longueur d'onde et l'intensité du maximum d'absorption pour une vingtaine de cétones saturées aliphatiques et ont examiné sommairement l'influence des solvants sur la forme et la position du spectre.

Les premiers résultats, rapportés par Bielecki et Henri⁽²⁾ (1913) et par Rice⁽³⁾ ⁽⁴⁾ (1914-1920), ont été précisés et complétés par les travaux systématiques de Scheibe⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ et de Wolf⁽⁷⁾, puis par ceux de P. Ramart-Lucas et ses collaborateurs⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾. Dans des publications plus récentes^(11 à 16) on trouve les spectres de quelques cétones

⁽²⁾ J. BIELECKI et V. HENRI, *Ber.*, 1913, **46**, 3627.

⁽³⁾ F. O. RICE, *Proc. Roy. Soc.*, 1914, **91**, 65.

⁽⁴⁾ F. O. RICE, *J. amer. chem. Soc.*, 1920, **42**, 727.

⁽⁵⁾ G. SCHEIBE, *Ber.*, 1925, **58**, 586.

⁽⁶⁾ G. SCHEIBE, *Ber.*, 1926, **59**, 2617.

⁽⁷⁾ WOLF, *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 1929, B **2**, 39.

⁽⁸⁾ P. RAMART-LUCAS dans V. GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, Masson et C^{ie}, Paris, 1948, **2**, 124.

⁽⁹⁾ M^{me} BRUZEAU, *Ann. Chim.*, 1934, **11**, 257.

⁽¹⁰⁾ D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 55.

⁽¹¹⁾ R. A. DAY JR., A. E. ROBINSON JR., J. M. BELLIS et S. B. TILL, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1379.

⁽¹²⁾ H. HARTMANN et H. L. SCHLÄFER, *Z. Elektrochem.*, 1950, **54**, 337.

⁽¹³⁾ R. P. MARIELLA et R. R. RAUBE, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 518.

⁽¹⁴⁾ R. P. MARIELLA, R. R. RAUBE, J. BUDDE et C. E. MOORE, *J. org. Chem.*, 1954, **19**, 678.

⁽¹⁵⁾ N. S. BAYLISS et E. G. McRAE, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1006.

⁽¹⁶⁾ G. J. BREALEY et M. KASHA, *J. amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4462.

isolées, mais aucune étude spectrophotométrique générale. Les valeurs ainsi rapportées forment un ensemble assez incohérent et incomplet.

Pour une même cétone, dans un même solvant, on observe souvent, suivant les auteurs, des écarts de longueur d'onde de 2 à 3 $m\mu$, qui atteignent parfois 5 à 6 $m\mu$.

De telles divergences, très supérieures aux erreurs expérimentales admissibles, peuvent provenir de diverses causes dont les principales sont : le manque de précision dû aux spectrographes anciens ; une purification insuffisante des échantillons examinés ; le fait que la nature exacte du solvant n'est pas toujours précisée (méthanol ou éthanol, alcool absolu ou à 95 p. 100, etc.).

D'autre part les mesures ont été effectuées surtout avec les cétones les plus courantes, faciles à obtenir dans le commerce ou à préparer au laboratoire, mais présentant des structures peu variées. Par contre, on a très peu de résultats concernant les cétones plus complexes, notamment celles qui comportent une accumulation de substituants autour du groupement fonctionnel et qui exigent des techniques de préparation et de purification souvent délicates.

II. — *Résultats personnels antérieurs.* — Les insuffisances ainsi constatées montraient clairement la nécessité d'une recherche plus précise dans ce domaine. Un travail préliminaire, ayant fait l'objet d'une Thèse d'Université ⁽¹⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ et effectué sur une cinquantaine de cétones dans l'alcool éthylique absolu, nous a déjà conduit à un ensemble de conclusions que nous résumons brièvement, sans revenir sur la manière dont nous les avons étayées expérimentalement.

1° INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS EN α ET β DU CARBONYLE. NOTION DE STRUCTURE RÉDUITE. — La longueur d'onde du maximum d'une cétone saturée aliphatique dans l'alcool absolu dépend uniquement du nombre de substitutions en α et β du carbonyle et celles-ci exercent un effet bathochrome sur la position de la bande. Ces constatations avaient déjà été faites par Rice ⁽⁴⁾, mais l'auteur anglais, ayant examiné un nombre de composés trop restreint, n'avait pu les établir d'une manière indiscutable. Nos observations beaucoup plus générales nous ont permis d'aller plus loin et de dégager la notion de *structure limite* ou *structure réduite* sous la forme suivante :

On désigne par « substitution α » ou « β » le remplacement par un radical alcoyle (à l'exclusion de tout autre groupe fonctionnel) d'un hydrogène porté par l'un des carbones situés en α ou β du $C=O$. Une substitution α correspond donc à l'introduction d'un carbone β , une substitution β à celle d'un carbone γ , et il peut y avoir au maximum

⁽¹⁷⁾ P. MARONI et J. E. DUBOIS, *J. chim. Phys.*, 1954, **51**, 402.

⁽¹⁸⁾ P. MARONI et J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 138.

6 substitutions α et 18 substitutions β dans une molécule cétonique aliphatique. Dans ces conditions :

Toutes les cétones qui possèdent la même « structure réduite » c'est-à-dire le même squelette carboné en α , β et γ du chromophore ont leur maximum à la même longueur d'onde.

Du point de vue quantitatif nous avons pu établir successivement :

- une loi d'additivité des déplacements,
- un système d'incréments spécifiques pour les principaux groupes alcoyles réduits,
- un système « d'incréments de substitutions »,

qui nous ont conduit à deux règles de calcul pour la longueur d'onde du maximum d'absorption des cétones.

2° LOI D'ADDITIVITÉ DES DÉPLACEMENTS. — Dans une cétone quelconque $R - CO - R'$, l'effet bathochrome dû au groupement R , peut être considéré en première approximation comme indépendant de la nature du radical R' . Cette constatation expérimentale se traduit par la loi d'additivité des déplacements :

Le déplacement bathochrome $\Delta\lambda_{RR'}$ du maximum d'absorption d'une cétone $R - CO - R'$ par rapport à celui de la cétone la plus simple, l'acétone, est égal à la somme des déplacements $\Delta\lambda_R$ et $\Delta\lambda_{R'}$, dus à chacun des groupes considérés.

$$\Delta\lambda_{RR'} = \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_{R'}. \quad (1)$$

Dans l'alcool cette loi est vérifiée avec une approximation convenable.

3° DÉPLACEMENTS SPÉCIFIQUES DES GROUPES ALCOYLES RÉDUITS. — Il résulte immédiatement de la loi précédente qu'on peut attribuer à chaque groupe alcoyle réduit R un « incrément spécifique de déplacement $\Delta\lambda_R$ », dont les valeurs sont les suivantes, pour les principaux radicaux :

R	Et	Pr	iPr	iBu	sBu	tBu	néoP	diEtMe	triEtMe
$\Delta\lambda_R$ m μ	1,5	3,5	7	6	9	10,5	11	11	16,5

4° SYSTÈMES D'INCRÉMENTS DE SUBSTITUTIONS ET RÈGLES DE CALCUL POUR LA POSITION DU MAXIMUM. — En considérant la structure des divers groupes alcoyles réduits et l'incrément de déplacement correspondant

à chacun d'eux, on peut établir des systèmes cohérents d'« incréments de substitutions ».

Nous ne retiendrons pas ici la première hypothèse que nous avons faite, par trop simplificatrice, qui consistait à admettre que toute substitution α ou β provoque un déplacement spécifique $\Delta\lambda_\alpha$ ou $\Delta\lambda_\beta$. Il est préférable, selon notre deuxième hypothèse, de tenir compte des influences mutuelles qui s'exercent entre les substituants placés sur un même atome de carbone (tout en admettant que les interactions entre groupes fixés sur des carbones différents sont négligeables) et par conséquent d'attribuer à chaque substitution α ou β trois incréments différents :

$$\begin{array}{ll} \Delta\lambda_{\alpha_1} = \alpha_1 & \Delta\lambda_{\beta_1} = \beta_1 \\ \Delta\lambda_{\alpha_2} = \alpha_2 & \text{et} \quad \Delta\lambda_{\beta_2} = \beta_2 \\ \Delta\lambda_{\alpha_3} = \alpha_3 & \Delta\lambda_{\beta_3} = \beta_3 \end{array}$$

suivant qu'il s'agit de la première, de la deuxième ou de la troisième substitution sur le même atome de carbone.

Le déplacement bathochrome imputable à un radical quelconque R s'obtient alors par la formule :

$$\Delta\lambda_R^{\text{calc}} = n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + n_3\alpha_3 + p_1\beta_1 + p_2\beta_2 + p_3\beta_3$$

ou sous une forme plus condensée :

$$\Delta\lambda_R^{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{i=3} n_i\alpha_i + p_i\beta_i, \quad (2)$$

n_i et p_i désignant respectivement le nombre de substitutions d'ordre i en α et β (n_i pouvant prendre les valeurs 0 ou 1, p : 0, 1, 2 ou 3).

Les six incréments α_i et β_i sont déterminés à partir des déplacements spécifiques $\Delta\lambda_R$ des six groupes réduits indépendants les plus simples à savoir : Et, i Pr, t Bu, Pr, i Bu, néoP, ce qui donne les valeurs :

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 1,5 \text{ (m}\mu\text{)} & \beta_1 = 2 \text{ (m}\mu\text{)} \\ \alpha_2 = 5,5 & \beta_2 = 2,5 \\ \alpha_3 = 3,5 & \beta_3 = 5 \end{array}$$

La longueur d'onde du maximum d'absorption d'une cétone saturée quelconque $R-CO-R'$ dans l'alcool peut donc être déterminée par l'expression :

$$\lambda_{RR'} = \lambda_0 + \Delta\lambda_{RR'}$$

avec :

$$\lambda_0 = 272 \text{ m}\mu \text{ (}\lambda_{\text{max}} \text{ de l'acétone)}$$

et :

$$\Delta\lambda_{RR'} = \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_{R'} \quad (1)$$

les quantités $\Delta\lambda_R$ et $\Delta\lambda_{R'}$ étant calculées d'après la formule (2) et les incréments de substitutions du système précédent.

La vérification de cette règle est satisfaisante, l'écart moyen $\lambda_{\text{obs}} - \lambda_{\text{calc}}$, pour l'ensemble des cétones étudiées, ne dépassant pas $\pm 0,4 \text{ m}\mu$ et l'écart maximum $\pm 1,5 \text{ m}\mu$.

III. — *Buts du présent travail.* — Les recherches préliminaires dont nous venons de résumer sommairement les résultats nous ont permis de déterminer, en première approximation, les facteurs structuraux influant sur la longueur d'onde du maximum des cétones saturées.

Il nous a paru intéressant de compléter cette étude par la considération de l'influence du milieu sur la position de la bande. C'est pourquoi nous avons effectué une nouvelle série de mesures dans trois solvants de polarité croissante : l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau.

L'influence du milieu sur la position du maximum étant dans certains cas faible par rapport à celle des ramifications, nous n'avons pu continuer à retenir toutes les hypothèses simplificatrices de notre étude préliminaire. L'interaction électronique entre les différentes parties d'une molécule est en effet un phénomène absolument général qui conditionne la réactivité chimique elle-même ⁽¹⁹⁾. Par un choix convenable des incréments α_i et β_i , nous avons essayé de tenir compte des influences s'exerçant entre les substitutions sur un même atome de carbone, mais nous avons systématiquement ignoré les interactions qui peuvent se produire :

— soit entre les substituants placés sur deux atomes de carbone contigus en α et β du chromophore ;

— soit entre les deux groupes R et R' situés de part et d'autre du carbonyle.

En fait, la préparation et la purification des cétones portant simultanément plusieurs substitutions en α et β d'un même côté du $\text{C}=\text{O}$ étant assez longue et délicate, nous avons réservé l'examen spectroscopique des composés de ce type pour une étude ultérieure. Nous avons seulement cherché à évaluer les interactions entre les groupes placés de chaque côté du chromophore.

Il nous a alors semblé préférable, pour l'interprétation ultérieure, de considérer non plus les variations de la longueur d'onde mais celles de la fréquence du maximum, dans les différents solvants et suivant le nombre et la position des substituants. La fréquence d'absorption est en effet directement proportionnelle à la variation d'énergie entre les deux niveaux, fondamental et excité, impliqués dans la transition électronique considérée.

⁽¹⁹⁾ C. K. INGOLD, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1954, 23.

CHAPITRE II

Règles de calcul
pour la position du maximum d'absorption
des cétones dans différents solvants.
« Paramètres de structure » et « paramètres de solvant ».

I. — *Spectres des cétones dans l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau.* — Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans les tableaux I, II et III, où nous avons donné, pour chaque solvant s :

- la longueur d'onde du maximum λ_s ($m\mu$), c'est-à-dire respectivement λ_H , λ_A , λ_E ;
- le coefficient d'extinction moléculaire ϵ_s ($\text{moles}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$) (*).
- le nombre d'ondes ν_s (cm^{-1});
- la quantité $\Delta\nu_s = \nu_0^* - \nu_s$ qui représente la variation de fréquence entre la cétone la plus simple, l'acétone ($\nu_{\max} = \nu_0^*$) et la cétone $R-CO-R'$ ($\nu_{\max} = \nu_s$).

A chaque radical réduit R nous avons attribué un symbole ($CH_3 = Me$, $C_2H_5 = Et...$) dont l'utilisation permettra par la suite de désigner les cétones par une formule abrégée et d'alléger ainsi l'exposé (**).

Les courbes d'absorption ont été établies, comme précédemment, au moyen d'un spectrophotomètre Unicam SP 500. Dans l'hexane et dans l'alcool nous avons préparé des solutions M_{10} , diluées à M_{100} pour la détermination du spectre au voisinage du maximum. Les erreurs de mesure ne dépassent pas $\pm 0,25 m\mu$ sur la longueur d'onde ($\pm 30 \text{ cm}^{-1}$) et $\pm 0,5$ unité sur l'intensité. Dans l'eau, la faible solubilité des cétones nous a obligé à utiliser, suivant les cas, des solutions $M/100$, $M/400$ et même M_{800} avec des cuves de 1 à 4 cm. La précision des valeurs obtenues est un peu moins bonne : $\pm 0,5 m\mu$ sur $\lambda_{\max}$ et $\pm 1,5$ unité sur ϵ .

Ayant vérifié la validité de la notion de structure réduite aussi bien dans l'hexane que dans l'eau, nous n'avons, en principe, étudié que des composés de squelettes réduits différents.

(*) Nous rapportons les intensités à litre indicatif, mais les variations très complexes de ϵ_s , en fonction de la structure de la cétone et de la polarité du milieu, ne seront pas envisagées ici. On peut cependant constater que, d'une manière générale, ϵ_s croît simultanément avec le déplacement $\Delta\lambda$ ou $\Delta\nu$ (*) et la polarité du solvant.

(**) Nous représentons en outre par le symbole (R) tout groupe alcoyle ayant même structure réduite que le radical R.

TABLEAU I. — *Méthyl-cétones.*

Cétone	Symbole	Hexane			Alcool			Eau					
		λ_H	ϵ_H	ν_H	$\Delta\nu_H$	λ_A	ϵ_A	ν_A	$\Delta\nu_A$	λ_E	ϵ_E	ν_E	$\Delta\nu_E$
CH_3COCH_3	• • •	277,5	14,5	36 050	0	272	15,5	36 750	0	265	18,5	37 750	0
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	• • •	278,5	16	35 900	150	273,5	17,5	36 550	200	267	20,5	37 450	300
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	• • •	280,3	18	35 675	375	276	20	36 250	500	269,5	24	37 100	650
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	• •	283,5	19,5	35 275	775	279,5	21	35 775	975	273,5	28	36 550	1 200
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	•	282,5	19,5	35 400	650	278,5	21	35 900	850	272,5	28	36 700	1 050
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5$	•	285,5	22,5	35 025	1 025	282	25	35 475	1 275	276	34	36 225	1 525
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	• •	286	20	34 950	1 100	282,5	23	35 400	1 350	277	30	36 100	1 650
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	•	287,5	20	34 775	1 275	284	24	35 200	1 550	279	34	35 850	1 900
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	•	287,5	24	34 800	1 250	284	20,5	35 225	1 525	278,5	42	35 900	1 850
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	•	288	22	34 725	1 325	284,5	25	35 150	1 600	279,5	33	35 775	1 975
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	•	280,5	20	35 650	400	276	23	36 225	525	269,5	27	37 100	650

TABLEAU II. — *Ethyl- et propyl-cétones.*

Cétone	Symbole	Hexane			Alcool				Eau			
		λ_H	ε_H	ν_H	$\Delta\nu_H$	λ_A	ε_A	ν_A	$\Delta\nu_A$	λ_E	ε_E	$\Delta\nu_E$
$[C_2H_5]_2CO$	• • • • Et CO Et	279,5	18,5	35 775	275	275	20	36 350	400	269,5	23	37 100 650
$C_2H_5COCH_3$	• • • • Et CO Pr	281,5	20	35 525	525	277,5	22	36 050	700	272	25	36 775 975
$C_2H_5COCH(CH_3)_2$	• • • • Et CO iPr	284,5	22,5	35 150	900	281	25,5	35 600	1 150	275,5	32	36 300 1 450
$C_2H_5COCH_2CH_2CH_2CH_3$	• • • • Et CO (iBu)	283,5	21	35 275	775	280	24,5	35 725	1 025	274,5	28	36 425 1 325
$C_2H_5COCH(CH_3)C_2H_5$	• • • • Et CO sBu	286	25,5	34 975	1 075	282,5	29,5	35 400	1 350	277,5	37	36 050 1 700
$C_2H_5COC(CH_3)_3$	• • • • Et CO tBu	287	23,5	34 850	1 200	284	26,5	35 225	1 525	279	30	35 850 1 900
$[C_3H_7]_2CO$	• • • • Pr CO Pr	283	21	35 325	725	279,5	24	35 775	975	274	30	36 500 1 250
$C_3H_7COCH(CH_3)_2$	• • • • Pr CO iPr	286	24	34 950	1 100	283	27	35 350	1 400	277,5	30	36 025 1 725
$C_3H_7COCH_2CH(CH_3)_2$	• • • • Pr CO tBu	285	22	35 075	975	282	25	35 475	1 275	276,5	35	36 175 1 575
$C_3H_7COCH(CH_3)C_2H_5$	• • • • Pr CO sBu	287,5	26,5	34 775	1 275	284,5	30,5	35 150	1 600	279,5	39	35 775 1 975
$C_3H_7COC(CH_3)_3$	• • • • Pr CO tBu	288,5	25,5	34 675	1 375	285,5	29,5	35 025	1 725	281	36	35 600 2 150
$C_3H_7COCH_2C(CH_3)_3$	• • • • Pr CO néoP	290	24	34 500	1 550	287	28,5	34 850	1 900	282,5	42	35 400 2 350
$C_3H_7COCH(C_2H_5)_2$	• • • • Pr CO diEt Me	289,5	32	34 550	1 500	286,5	36,5	34 900	1 850	282	41	35 475 2 275

TABLEAU III. — Cétones supérieures.

Cétone	Symbole	Hexane			Alcool			Eau					
		λ_{11}	ϵ_{11}	ν_{11}	$\Delta\nu_{11}$	λ_A	ϵ_A	ν_A	$\Delta\nu_A$	λ_E	ϵ_E	ν_E	$\Delta\nu_E$
$[(CH_3)_2CH]_2CO$	$\cdot \cdot \cdot$ iPr CO iPr	286	24	34 600	1 450	286	28	34 950	1 800	281	30	35 575	2 175
$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_3$	$\cdot$ iPr CO tBu	291	18,5	34 350	1 700	288,5	20,5	34 650	2 100	284,5	21	35 150	2 600
$[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$	$\cdot \cdot$ iBu CO iBu	287	23	34 850	1 200	284	27	35 225	1 525	279	37	35 850	1 900
$(CH_3)_2CHCH_2COCH(CH_3)_3$	$\cdot$ iBu CO tBu	290	27	34 475	1 575	287,5	30	34 775	1 975	282,5	33	35 400	2 350
$[(CH_3)_3C]_2CO$	$\cdot \cdot \cdot$ tBu CO tBu	296	20,5	33 800	2 250	294	21	34 000	2 750	291	29	34 350	3 400
$(CH_3)_3CCOCH_2C(CH_3)_3$	$\cdot$ tBu CO néoP	294,5	28	33 950	2 100	292,5	30	34 175	2 575	289,5	23	34 550	3 200
$(CH_3)_3CCOCH(C_2H_5)_2$	$\cdot \cdot$ tBu CO diEt Me	294	22,5	34 025	2 025	292	25	34 250	2 500	288	28	34 725	3 025
néoPCOCH ₂ CH(CH ₃)néoP.	néoP CO (iBu)	292	28,5	34 250	1 800	290	33	34 475	2 275				

Nous avons considéré d'abord, dans l'hexane (*), les variations de fréquence en fonction de la structure, et constaté que les interactions entre les groupes obéissent à une règle définie, susceptible d'être représentée par une formule simple faisant apparaître un *paramètre de contraction*.

Examinant ensuite les modifications de fréquence que subit une cétone de structure donnée, lorsqu'on passe de l'hexane à des milieux de polarité croissante (alcool absolu et eau), nous avons établi que ces modifications suivent des lois approchées qu'on peut traduire, avec une bonne approximation, par des équations mettant en lumière l'influence des *paramètres de solvant*.

II. — *Contributions spécifiques des groupes alcoyles à la variation de fréquence des cétones dans l'hexane. Loi de contraction.* — La variation apparente de fréquence ($\Delta\nu_R$), imputable à un groupe alcoyle R donné, dans une série de cétones $R - CO - R'$ (R' variable), est déterminée en comparant la fréquence de ces dernières $\nu_{RR'}$ à celles des méthylcétones $\nu_{R'}$:

$$(\Delta\nu_R) = \nu_{R'} - \nu_{RR'} = \Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_{R'}.$$

Nous avons groupé dans le tableau IV les valeurs de ($\Delta\nu_R$) ainsi déterminées pour les six principaux groupes alcoyles réduits, dans les

TABLEAU IV : ($\Delta\nu_R$) = $\Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_{R'}$

$\begin{matrix} R & R' \\ \hline \end{matrix}$	Me	Et	Pr	iBu	iPr	tBu	néoP
Et.	150	125	150	125	125	100	—
Pr.	375	375	350	325	325	275	275
iBu	650	625	600	550	—	475	—
iPr	775	750	725	—	675	600	—
tBu	1 100	1 050	1 000	925	925	1 150	825
néoP	1 275	—	1 175	—	—	1 000	—

séries de cétones correspondantes, et représenté sur la figure 1 les variations de ($\Delta\nu_R$) en fonction de $\Delta\nu_{R'}$ (c'est-à-dire de la structure du groupe antagoniste R'). On constate que la contribution apparente ($\Delta\nu_R$) d'un radical donné diminue d'une manière assez régulière lorsque le nombre de ramifications augmente dans R' . Il se produit un phénomène de *contraction* dans les effets des groupes, dû vraisemblablement aux interactions électroniques qui se développent entre les substituants placés de part et d'autre du chromophore. Il est diffi

(*) Dans ce solvant non polaire, les cétones se trouvent dans un état assez voisin de celui qu'elles présentent en phase gazeuse.

cile, dans ces conditions, de parler de contribution « moyenne » d'un groupe ; il paraît plus convenable d'adopter pour $\Delta\nu_R$ les valeurs déduites des fréquences des méthylcétones (première colonne du tableau IV) et de chercher à quelle loi en fonction de la structure obéissent les interactions entre les groupes.

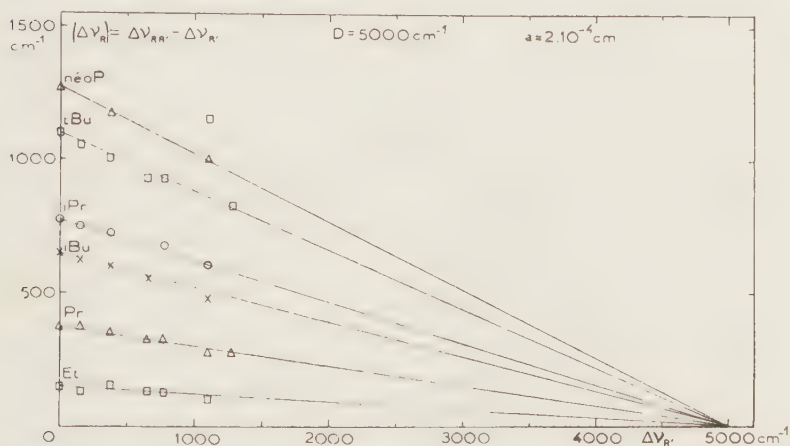


Fig. 1.

ÉTABLISSEMENT DE LA « LOI DE CONTRACTION ». — Pour une cétone $R - CO - R'$ on définira donc la contraction C , qui représente le défaut d'additivité dans les effets des groupes, par l'expression :

$$C = (\Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}) - \Delta\nu_{RR'} = S - \Delta\nu_{RR'}$$

dans laquelle $\Delta\nu_R$ et $\Delta\nu_{R'}$ désignent les contributions spécifiques des radicaux R et R' dans les méthylcétones, S leur somme et :

$$\Delta\nu_{RR'} = \nu_0 - \nu_{RR'}$$

la variation de fréquence réellement observée pour la cétone considérée.

La contraction C varie avec la structure suivant une loi dont on peut tenter de déterminer *a priori* la forme. Il est en effet indispensable que C soit une fonction symétrique par rapport à $\Delta\nu_R$ et $\Delta\nu_{R'}$ qui s'annule simultanément avec chacune de ces quantités. La formule générale la plus simple pour représenter une telle fonction serait donc :

$$C = (\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'})^m \cdot \varphi(\Delta\nu_R, \Delta\nu_{R'}) = P^m \cdot \varphi(\Delta\nu_R, \Delta\nu_{R'})$$

en posant $P = \Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'}$, par analogie avec $S = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}$ et φ étant une fonction quelconque des contributions spécifiques $\Delta\nu_R$ et $\Delta\nu_{R'}$.

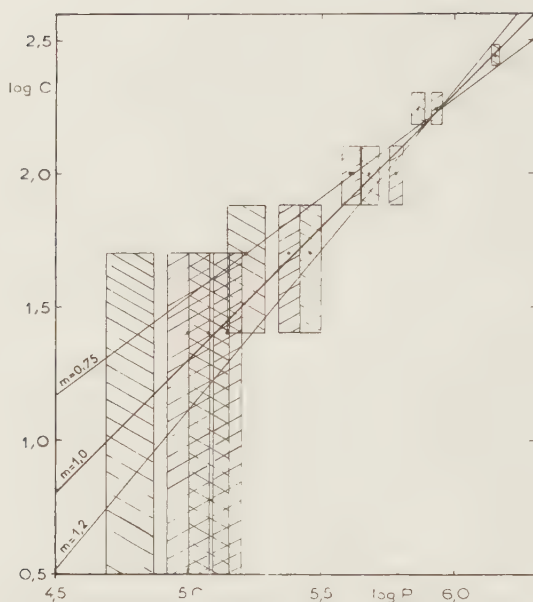


Fig. 2.

D'après la formule précédente :

$$\log C = m \log P + \log \varphi.$$

Sur la figure 2 nous avons porté $\log C$ en fonction de $\log P$, d'après les valeurs du tableau V. Compte tenu de la précision des mesures

TABLEAU V

Cétones	$10^{-4} P$	C	$\log C$	$\log P$
Et CO Et.	2	25	1,40	4,30
Et CO Pr.	6	0	—	4,78
Et CO <i>i</i> Pr.	12	25	1,40	5,08
Et CO (<i>i</i> Bu)	10	25	1,40	5,00
Et CO <i>t</i> Bu	16,5	50	1,70	5,22
Pr CO Pr.	14	25	1,40	5,15
Pr CO <i>i</i> Pr.	29	50	1,70	5,46
Pr CO <i>i</i> Bu	24	50	1,70	5,38
Pr CO <i>t</i> Bu	41	100	2,00	5,61
Pr CO néoP	48	100	2,00	5,68
<i>i</i> Pr CO <i>i</i> Pr.	60	100	2,00	5,78
<i>i</i> Pr CO <i>t</i> Bu	85	175	2,24	5,93
<i>i</i> Bu CO <i>i</i> Bu	42	100	2,00	5,62
<i>i</i> Bu CO <i>t</i> Bu	72	175	2,24	5,86
<i>t</i> Bu CO néoP	140	275	2,44	6,15

(indiquée par les rectangles hachurés), les points représentatifs de $\log C$ se répartissent assez bien autour d'une droite dont la pente est comprise entre 0,75 et 1,2 et qu'on peut donc prendre égale à 1. Dans ces conditions, la quantité γ peut être considérée, avec une bonne approximation, comme une constante a que nous désignerons par le terme de *paramètre de contraction*. Sa valeur déduite par extrapolation de ce graphique est $\log a \simeq -3,70$.

La variation de contraction en fonction de la structure peut donc être représentée d'une manière satisfaisante par la formule simple :

$$C = aP.$$

Pour déterminer, avec la meilleure précision possible, le paramètre a il est préférable de considérer non pas le graphique en $\log C$ mais plutôt celui de C en fonction de P (fig. 3), qui donne une droite de pente $a = 2 \cdot 10^{-4}$ (cm).

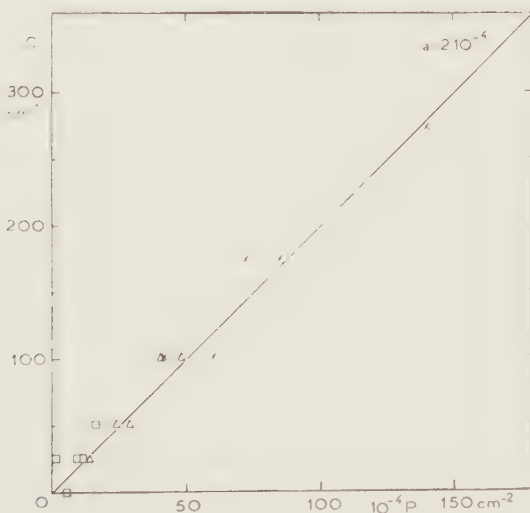


Fig. 3.

Il est à remarquer que, si l'on admet cette forme de contraction :

$$C = a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_R',$$

on en déduit immédiatement pour le déplacement apparent ($\Delta\nu_R$), représenté sur la figure 1 :

$$(\Delta\nu_R) = \Delta\nu_{RR'} - \Delta\nu_R' = \Delta\nu_R - a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_R'.$$

Les points du graphique $(\Delta\nu_R) = f(\Delta\nu_{R'})$ doivent donc se trouver sur un faisceau de droites de pente égale à $a\Delta\nu_R$ et par conséquent concourantes au point d'abscisse $D = \frac{1}{a}$, ce qui est bien vérifié (sauf pour l'hexaméthylacétone) et confirme la valeur du paramètre de contraction.

III. — Règles de calcul pour la fréquence du maximum d'absorption des cétones dans l'hexane. — Dans ces conditions la variation de fréquence, pour une cétone quelconque, dans l'hexane, peut s'écrire :

$$\Delta\nu_{RR'} = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'} - a\Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'} = S - aP. \quad (1)$$

Par une méthode identique à celle que nous avons utilisée dans notre travail préliminaire, on peut établir un système de six « incréments de substitutions » (α_i, β_i) qui permet de calculer le déplacement imputable à un groupe R quelconque :

$$\Delta\nu_R^{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{i=3} n_i \alpha_i + p_i \beta_i, \quad (2)$$

n_i et p_i étant le nombre de substitutions d'ordre i respectivement en α et β du carbonyle.

Les valeurs de α_i et β_i sont déterminées à partir des contributions spécifiques des six groupes réduits indépendants, dans les méthylcétones :

R	Et	iPr	tBu	Pr	iBu	néoP
$\Delta\nu_R$ (cm ⁻¹)	150	775	1 100	375	650	1 275

ce qui conduit au système d'incréments :

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 150 & \beta_1 = 225 \\ \alpha_2 = 625 & \beta_2 = 275 \\ \alpha_3 = 325 & \beta_3 = 625 \end{array} \quad (\text{Syst. } \alpha \text{ H}_\nu)$$

La fréquence d'absorption d'une cétone s'obtiendra donc par l'expression :

$$\nu_H^{\text{calc}} = \nu_0^{\text{H}} - \Delta\nu_H \quad (3) \quad \nu_0^{\text{H}} = 36\,050 \text{ cm}^{-1} \text{ (acétone),}$$

$\Delta\nu_H$ étant calculé d'après les équations (1) et (2).

La vérification de cette règle est faite dans le tableau VI où nous avons porté, pour les diverses cétones, les quantités :

$$S = \Delta\nu_R + \Delta\nu_{R'}, \quad aP = 2,10^{-4} \Delta\nu_R \cdot \Delta\nu_{R'}, \quad \Delta\nu_{II}^{\text{calc}} = S - aP,$$

$$\gamma_{II}^{\text{calc}} = 36,050 - \Delta\nu_{II}^{\text{calc}}, \quad \gamma_{II}^{\text{calc}} = \frac{10^7}{\gamma_{II}^{\text{calc}}} \text{ (m}\mu\text{)}, \text{ la valeur expérimentale } \gamma_{II}^{\text{obs}}$$

et enfin la différence $\gamma_{II}^{\text{obs}} - \gamma_{II}^{\text{calc}}$. La précision de la règle est excellente

TABLEAU VI

Cétones	S	aP	$\Delta\nu_{II}^{\text{calc}}$	ν_{II}^{calc}	$\lambda_{II}^{\text{calc}}$	$\lambda_{II}^{\text{obs}}$	Ecart
Me CO Me	0	0	0	—	—	277,5	—
Me CO Et	150	0	150	35 900	278,5	278,5	0
Me CO Pr	375	0	375	35 675	280,3	280,3	0
Me CO iPr	775	0	775	35 275	283,5	283,5	0
Me CO tBu	650	0	650	35 400	282,5	282,5	0
Me CO sBu	1 000	0	1 000	35 050	285,3	285,5	+ 0,2
Me CO tBu	1 100	0	1 100	34 950	286,1	286	— 0,1
Me CO néoP	1 275	0	1 275	34 775	287,6	287,5	— 0,1
Me CO diEt Me	1 225	0	1 225	34 825	287,2	287,5	+ 0,3
Me CO tPent	1 325	0	1 325	34 725	288,0	288	0
Et CO Et	300	4	296	35 754	279,7	279,5	— 0,2
Et CO Pr	525	12	513	35 537	281,4	281,5	+ 0,1
Et CO iPr	925	24	901	35 149	284,5	284,5	0
Et CO tBu	800	20	780	35 270	283,5	283,5	0
Et CO sBu	1 150	30	1 120	34 930	286,3	286	— 0,3
Et CO tBu	1 250	33	1 217	34 833	287,1	287	0,1
Pr CO Pr	750	28	722	35 328	283,1	283	— 0,1
Pr CO iPr	1 150	58	1 092	34 958	286,1	286	— 0,1
Pr CO tBu	1 025	48	977	35 073	285,1	285	— 0,1
Pr CO sBu	1 375	76	1 299	34 751	287,8	287,5	— 0,3
Pr CO tBu	1 475	82	1 393	34 657	288,5	288,5	0
Pr CO néoP	1 650	96	1 554	34 496	289,9	290	+ 0,1
Pr CO diEt Me	1 600	92	1 508	34 542	289,5	289,5	0
iPr CO iPr	1 550	120	1 430	34 620	288,9	289	+ 0,1
iPr CO tBu	1 875	170	1 705	34 345	291,2	291	— 0,2
tBu CO tBu	1 350	84	1 266	34 834	287,1	287	0,1
iBu CO tBu	1 750	144	1 606	34 444	290,3	290	— 0,3
tBu CO tBu	2 200	242	1 958	34 092	293,3	296	+ 2,7
tBu CO néoP	2 375	280	2 095	33 955	294,5	294,5	0
tBu CO diEt Me	2 325	270	2 055	33 995	294,2	294	— 0,2
néoP CO tBu	1 925	166	1 759	34 291	291,6	292	+ 0,4

puisque les écarts, moyen $\pm 0,15$ m μ et maximum $\pm 0,4$ m μ , sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures. Seule l'hexaméthylacétone constitue une nette exception, la valeur observée excédant de 2,7 m μ la

valeur calculée. Pour ce composé, qui porte le maximum de ramifications en α , il n'y a pas de contraction apparente entre les deux groupes tertibutyles.

IV. — *Détermination des effets de solvant en fonction de la structure.*

— L'influence propre du milieu sur la fréquence d'absorption d'une cétone donnée, lorsqu'on passe d'une solution dans l'hexane à une solution dans le solvant *s.* plus polaire, peut être représentée par la quantité :

$$y_s = \nu_s - \nu_H. \quad (4)$$

TABLEAU VII. — *Effet de solvant.*

Cétones	$y_A = \nu_A - \nu_H$	$y_E = \nu_E - \nu_H$
Me CO Me	700	1 700
Me CO Et	650	1 550
Me CO Pr	575	1 425
Me CO <i>i</i> Pr	500	1 275
Me CO <i>i</i> Bu	500	1 300
Me CO <i>s</i> Bu	450	1 200
Me CO <i>t</i> Bu	450	1 150
Me CO néoP	425	1 075
Me CO diEt Me	425	1 100
Me CO <i>t</i> Pent	425	1 050
Et CO Et	575	1 325
Et CO Pr	525	1 250
Et CO <i>i</i> Pr	450	1 150
Et CO (<i>i</i> Bu)	450	1 150
Et CO <i>s</i> Bu	425	1 075
Et CO <i>t</i> Bu	375	1 000
Pr CO Pr	450	1 175
Pr CO <i>i</i> Pr	400	1 075
Pr CO <i>i</i> Bu	400	1 100
Pr CO <i>s</i> Bu	375	1 000
Pr CO <i>t</i> Bu	350	925
Pr CO néoP	350	900
Pr CO diEt Me	350	925
<i>i</i> Pr CO <i>i</i> Pr	350	975
<i>i</i> Pr CO <i>t</i> Bu	300	800
<i>i</i> Bu CO <i>i</i> Bu	375	1 000
<i>i</i> Bu CO <i>t</i> Bu	300	925
<i>t</i> Bu CO <i>t</i> Bu	200	550
<i>t</i> Bu CO néoP	225	600
<i>t</i> Bu CO diEt Me	225	700
néoP CO (<i>i</i> Bu)	225	— (1)

(1) Cétone insoluble dans l'eau.

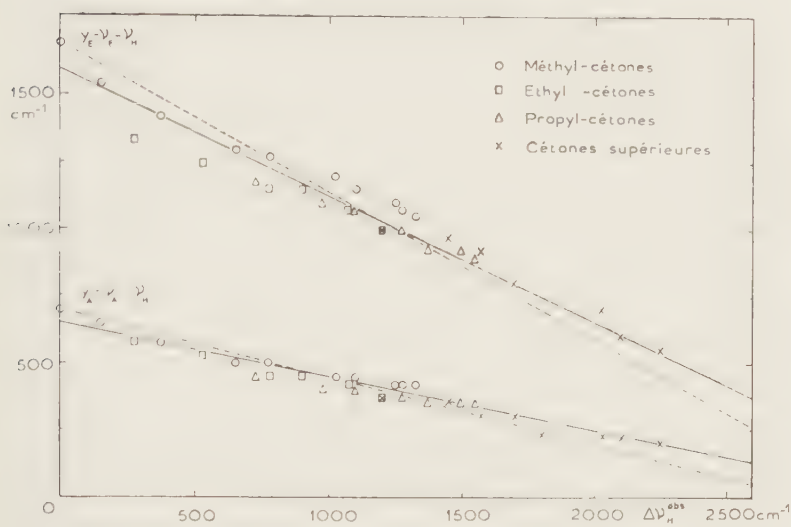


Fig. 4.

D'après les valeurs des tableaux I, II et III on peut faire les remarques qualitatives suivantes.

1° Pour une cétone quelconque, la fréquence d'absorption augmente en même temps que la polarité du milieu.

2° Pour une série de cétones homologues, le déplacement bathochrome de la bande du α à l'effet de solvant est de plus en plus amorti à mesure que le nombre de substitutions augmente en α et β du carbonyle.

3° Pour les cétones très ramifiées, les modifications du spectre par un milieu polaire sont beaucoup plus petites que celles qui sont directement imputables à l'environnement moléculaire.

On peut raisonnablement supposer que l'effet du solvant demeure lié à la structure réduite des cétones. Mais le problème est de chiffrer quantitativement les variations de y , en fonction de cette structure. Dans ce but nous avons porté sur la figure 4 les valeurs du tableau VII :

$$y_A = \nu_A - \nu_H \quad \text{et} \quad y_E = \nu_E - \nu_H$$

en fonction de la quantité $\Delta\nu_H$ considérée comme « paramètre de structure ».

Pour les deux solvants, les points représentatifs des diverses cétones sont disposés d'une manière similaire : on constate une décroissance assez régulière de y , à mesure que $\Delta\nu_H$ augmente, ce qui confirme la relation de l'effet de solvant avec la structure réduite. Toutefois les méthylcétones sont toutes situées au-dessus des autres cétones et l'acé-

tone se détache encore plus nettement, surtout dans l'eau. Il paraît y avoir une amorce de courbure dans la répartition des points.

Ce résultat n'est pas surprenant. D'après les quelques considérations théoriques que nous développerons dans le chapitre IV, on ne peut pas s'attendre à ce que les effets de solvant, régis par diverses forces d'interaction électrostatiques, obéissent à des lois simples en fonction de la structure. Mais, vu l'impossibilité de déterminer actuellement ces lois d'une manière précise, il nous a paru plus raisonnable de représenter les variations de γ_s par une formule linéaire approchée, valable uniquement dans le domaine de fréquences où nous avons travaillé. Les deux meilleures droites passant par l'ensemble des points expérimentaux sont tracées en traits pleins sur la figure 4.

Elles correspondent à l'équation :

$$\gamma_s = A_s - B_s \Delta\nu_H \quad (5)$$

qui traduit la répartition réelle des cétones avec une précision de $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ dans l'alcool et $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ dans l'eau, ce qui constitue déjà une bonne approximation.

Les valeurs de A_s et B_s , qu'on peut appeler *paramètres de solvant*, sont respectivement :

	Alcool	Eau
A_s . . .	650	1 600 (cm^{-1})
B_s . . .	0,20	0,47

V. — *Calcul de la position du maximum des cétones dans l'alcool et dans l'eau.* — 1° CALCUL A PARTIR DES FRÉQUENCES D'ABSORPTION DANS L'HEXANE. — Les relations (4) et (5) entraînent :

$$\nu_s = \nu_H + A_s - B_s \Delta\nu_H,$$

soit :

$$\nu_s^{\text{calc}} = (\nu_0^H + A_s) - (1 + B_s)(S - \alpha P) \quad (6)$$

avec :

	Alcool	Eau
$\nu_0^H + A_s$. . .	36 700	37 650 (cm^{-1})
$1 + B_s$. . .	1,20	1,47

L'expression (6) est analogue, dans sa forme, au facteur $(1 + B_s)$ près, à l'équation (3) obtenue pour l'hexane. Les deux formules pratiques de calcul pour l'alcool et l'eau s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} \nu_A^{\text{calc}} &= 36\,700 - 1,20(S - \alpha P) \\ \nu_E^{\text{calc}} &= 37\,650 - 1,47(S - \alpha P) \end{aligned}$$

le paramètre de contraction conservant partout la valeur :

$$\alpha = 2,10^{-4} (\text{cm})$$

et les quantités S et P étant calculées à partir du système d'incrémentes de substitutions « H_v » (p. 16).

La vérification de ces deux règles est faite dans le tableau VIII où l'on compare les valeurs de λ_s^{obs} à celles de $\lambda_s^{\text{calc}} = \frac{10^7}{\nu_s^{\text{calc}}} (\text{m}\mu)$.

TABLEAU VIII

Cétones	ν_A^{calc}	λ_A^{calc}	λ_A^{obs}	Ecart	ν_E^{calc}	λ_E^{calc}	λ_E^{obs}	Ecart
Me CO Me	36 700	272,5	272	— 0,5	37 650	265,6	265	— 0,6
Me CO Et	36 520	273,8	273,5	— 0,3	37 430	267,2	267	— 0,2
Me CO Pr.	36 250	275,9	276	+ 0,1	37 099	269,6	269,5	— 0,1
Me CO iPr	35 765	279,6	279,5	— 0,1	36 511	273,9	273,5	— 0,4
Me CO tBu	35 920	278,4	278,5	+ 0,1	36 694	272,5	272,5	0
Me CO sBu	35 500	281,7	282	+ 0,3	36 180	276,4	276	— 0,4
Me CO tBu	35 380	282,6	282,5	— 0,1	36 033	277,5	277	— 0,5
Me CO néoP.	35 170	284,3	284	— 0,3	35 776	279,5	279	— 0,5
Me CO diEt Me	35 230	283,9	284	+ 0,1	35 849	278,9	278,5	— 0,4
Me CO tPent.	35 110	284,8	284,5	— 0,3	35 703	280,1	279,5	— 0,6
Et CO Et.	36 345	275,1	275	— 0,1	37 215	268,7	269,5	+ 0,8
Et CO Pr.	36 084	277,1	277,5	+ 0,4	36 896	271,0	272	+ 1,0
Et CO iPr	35 619	280,8	281	+ 0,2	36 325	275,3	275,5	+ 0,2
Et CO tBu	35 764	279,6	280	+ 0,4	36 503	274,0	274,5	+ 0,5
Et CO sBu	35 356	282,8	282,5	— 0,2	36 004	277,7	277,5	— 0,9
Et CO tBu	35 240	283,8	284	+ 0,2	35 861	278,9	279	+ 0,1
Pr CO Pr.	35 834	279,1	279,5	+ 0,4	36 589	273,3	274	+ 0,7
Pr CO iPr	35 399	282,6	283	+ 0,4	36 044	277,4	277,5	+ 0,1
Pr CO tBu	35 528	281,5	282	+ 0,5	36 214	276,1	276,5	+ 0,4
Pr CO sBu	35 141	284,6	284,5	— 0,1	35 741	279,8	279,5	— 0,3
Pr CO tBu	35 028	285,5	285,5	0	35 602	280,9	281	+ 0,1
Pr CO néoP.	34 835	287,1	287	— 0,1	35 365	282,8	282,5	— 0,3
Pr CO diEt Me	34 890	286,6	286,5	— 0,1	35 434	282,2	282	— 0,2
iPr CO iPr	34 984	285,8	286	+ 0,2	35 548	281,3	281	— 0,3
iPr CO tBu	34 654	288,6	288,5	— 0,1	35 143	284,5	284,5	0
tBu CO tBu	35 241	283,8	284	— 0,2	35 862	278,9	279	+ 0,1
tBu CO tBu	34 773	287,6	287,5	— 0,1	35 289	283,4	282,5	— 0,9
tBu CO tBu	34 350	291,1	294	+ 2,9	34 772	287,6	291	+ 3,4
tBu CO néoP.	34 186	292,5	292,5	0	34 570	289,3	289,5	+ 0,2
tBu CO diEt Me	34 234	292,1	292	— 0,1	34 630	288,8	288	— 0,8
néoP CO (tBu)	34 589	289,1	290	+ 0,9	35 064	285,2	—	—

Dans l'alcool, l'écart moyen $\lambda_A^{\text{obs}} - \lambda_A^{\text{calc}}$, pour l'ensemble des cétones étudiées à l'exception de l'hexaméthylacétone, est $\pm 0,25 \text{ m}\mu$ et l'écart maximum 0,9 m μ . Dans l'eau, les écarts sont un peu plus grands (res-

pectivement $\pm 0,4 \text{ m}\mu$ et $\pm 1 \text{ m}\mu$), mais l'approximation demeure encore très admissible.

Il est probable que des règles analogues aux précédentes pourraient être établies pour d'autres solvants polaires, hydroxylés ou non, et même pour des mélanges de solvants.

2° SIGNIFICATION DES PARAMÈTRES DE SOLVANT A_s et B_s . — *Le premier paramètre A_s* , défini par la formule (5), n'est autre que la valeur de y_s lorsque $\Delta\nu_H = 0$, c'est-à-dire la variation de fréquence subie par la cétone de base, l'acétone, lorsqu'on passe d'un solvant neutre tel que l'hexane, à un solvant polaire s tel que l'alcool ou l'eau. Il est donc caractéristique du solvant et l'on peut considérer qu'il chiffre en cm^{-1} « la force » de celui-ci, de même que $\Delta\nu_H$ chiffre « l'effet de structure » pour une cétone quelconque dans l'hexane.

Dans ces conditions, *le deuxième paramètre $B_s = \frac{A_s - y_s}{\Delta\nu_H}$* représente la diminution de l'effet de solvant pour un effet de structure unité.

Si l'on pose $b_s = \frac{B_s}{A_s}$, on obtient des valeurs sensiblement égales pour l'alcool et pour l'eau :

$$b_A = 3,08 \cdot 10^{-4} \quad b_E = 2,94 \cdot 10^{-4} \quad \text{soit} \quad b \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}.$$

Avec ces notations : $A_s - y_s = bA_s\Delta\nu_H$, ce qui montre que la diminution de l'effet de solvant est sensiblement proportionnelle d'une part à la « force » du milieu, d'autre part à l'effet de structure, le coefficient de proportionnalité étant b . Ce nouveau paramètre est donc numériquement égal à la variation de l'effet de solvant lorsqu'on passe de l'acétone à une cétone fictive de structure unité ($\Delta\nu_H = 1 \text{ cm}^{-1}$) dans un solvant fictif de force unité ($A_s = 1 \text{ cm}^{-1}$). Il traduit en quelque sorte la réponse du groupe carbonyle, ou encore sa sensibilité, à l'action du solvant.

Si l'on revient au paramètre A_s , on peut encore remarquer que le rapport $\frac{A_E}{A_A} = \frac{1600}{650} = 2,46$ est du même ordre de grandeur que le rap-

port des constantes diélectriques des deux milieux $\frac{D_E}{D_A} = \frac{80}{25,8} = 3,1$.

Enfin la quantité $\nu_0^* + A_s$ qui s'introduit dans la formule (6) représente théoriquement la fréquence de l'acétone dans le solvant s . Ceci n'est d'ailleurs pas rigoureusement vérifié, les droites choisies : $y_s = A_s - B_s\Delta\nu_H$ (fig. 4, traits pleins) ne passant pas exactement par les points représentatifs de l'acétone.

Si l'on trace deux autres droites passant cette fois par ces points (fig. 4, traits discontinus) et d'équations :

$$\begin{aligned} y'_A &= 700 - 0,25\Delta\nu_H \\ y'_E &= 1700 - 0,55\Delta\nu_H \end{aligned}$$

la nouvelle loi obtenue :

$$y'_s = A'_s - B'_s \Delta\nu_H \quad (7)$$

un peu moins bien vérifiée que la précédente, offre cependant l'intérêt de conduire à une expression très simple des déplacements $\Delta\nu_s$. En effet :

pour une cétone quelconque $R-CO-R'$:

$$\nu_s = \nu_H + y'_s;$$

pour l'acétone :

$$\nu_0^A = \nu_0^H + A'_s;$$

par conséquent :

$$\Delta\nu_s = \nu_0^s - \nu_s = \Delta\nu_H + B'_s \Delta\nu_H,$$

ou :

$$\Delta\nu_s = k_s \Delta\nu_H \quad (8)$$

en posant :

$$k_s = 1 + B'_s.$$

Dans ces conditions, les déplacements $\Delta\nu_s$ d'une cétone donnée, par rapport à l'acétone, dans un solvant polaire s , sont proportionnels à ceux observés dans l'hexane avec les coefficients :

$$k_A = 1,25 \quad \text{et} \quad k_E = 1,55.$$

— La formule (8) permet d'établir à partir de la règle $\Delta\nu_H = S - aP$, des règles similaires $\Delta\nu_s = S_s - a_s P$, et par suite des systèmes d'incrémentes de substitutions « A_s » et « E_s », analogues au système « H_v » valable pour l'hexane.

— Il est également possible, par une approximation simple, de passer à des règles en longueur d'onde :

$$\Delta\lambda_s = S'_s - a'_s P'_s.$$

— Enfin, grâce à une nouvelle approximation, on peut supprimer le terme de contraction pour aboutir à des lois un peu moins rigoureuses mais plus simples.

3° RÈGLES $\Delta\nu_s = S_s - a_s P_s$ ET $\Delta\lambda_s = S'_s - a'_s P'_s$. CALCUL DES PARAMÈTRES DE CONTRACTION.

A. — Règles en fréquence : $\Delta\nu_s = S_s - a_s P_s$. — L'équation (8) $\Delta\nu_s = k_s \Delta\nu_H$ donne, en tenant compte de (1) :

$$\Delta\nu_s = k_s S - a k_s P,$$

relation générale qui, dans le cas des méthylcétones, devient :

$$\Delta\nu_R^s = k_s \Delta\nu_R^H \quad (9)$$

Les valeurs des contributions spécifiques des groupes R dans l'alcool ou dans l'eau, sont donc proportionnelles à celles dans l'hexane ; il en est évidemment de même pour les incréments de substitutions α_i et β_i .

Si l'on pose :

$$S_s = \Delta\nu_R^s + \Delta\nu_{R'}^s = k_s S$$

et :

$$P_s = \Delta\nu_R^s \cdot \Delta\nu_{R'}^s = k_s^2 P$$

il vient :

$$\Delta\nu_s = S_s - \frac{a}{k_s} P_s = S_s - a_s P_s$$

Les paramètres de contraction a_s sont donc reliés au paramètre a par la relation :

$$a_s = \frac{a}{k_s} \quad (10)$$

avec les valeurs numériques :

$$a_A = 1,6 \cdot 10^{-4} \quad a_E = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}$$

B. — *Passage des fréquences aux longueurs d'onde.* — Les déplacements $\Delta\lambda_s$ se déduisent des variations de fréquence $\Delta\nu_s$ par l'expression :

$$\Delta\lambda_s = \lambda_0^s \frac{\Delta\nu_s}{\nu_s} = k_s \frac{\lambda_0^s}{\nu_s} \Delta\nu_H$$

soit :

$$\Delta\lambda_s = X_s \Delta\nu_H \quad (11)$$

en posant :

$$X_s = k_s \frac{\lambda_0^s}{\nu_s}$$

La quantité X_s n'est pas constante puisqu'elle dépend des valeurs de ν_s . Mais pour l'ensemble des cétones considérées, les modifications de fréquences demeurent relativement faibles, l'intervalle total de variation étant inférieur à 10 p. 100. On est donc autorisé à prendre pour ν_s une valeur moyenne représentant le milieu de cet intervalle, ce qui donne pour X_s les valeurs du tableau ci-dessous :

Solvant	ν_0 (cm ⁻¹)	$\nu_{\max}$	ν_{moy}	λ_0 (m μ)	k_s	$10^4 X_s$
Hexane . .	36 050	33 800	34 900	277,5	1	79,5
Alcool . .	36 750	34 000	35 350	272	1,25	96,5
Eau . . .	37 750	34 350	36 050	265	1,55	114

A titre de vérification, nous avons porté sur la figure 5 les valeurs observées de $\Delta\lambda_A$ en fonction de $\Delta\nu_H$ et nous obtenons effectivement une droite de pente $X_A \simeq 96,5 \cdot 10^{-4}$.

Comme on l'a fait pour les fréquences, on peut alors définir, pour les déplacements spécifiques en longueur d'onde, les incréments de groupes :

$$\Delta\lambda_R^s = X_s \Delta\nu_R^H \quad (12)$$

et calculer les coefficients de contraction :

$$a'_s = \frac{a}{X_s} \quad (13)$$

$$a'_H = 0,025 \quad a'_A = 0,021 \quad a'_E = 0,018 \text{ (m}\mu^{-1}\text{)}.$$

Vérification. — Le graphique de la figure 6 donne les valeurs observées pour la contraction dans l'alcool : $C'_A = (\Delta\lambda_R^A + \Delta\lambda_{R'}^A) - \Delta\lambda_A^{obs}$

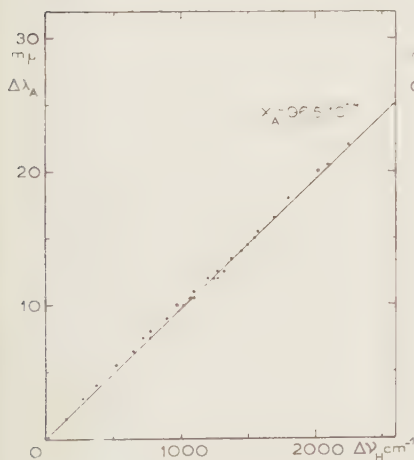


Fig. 5.

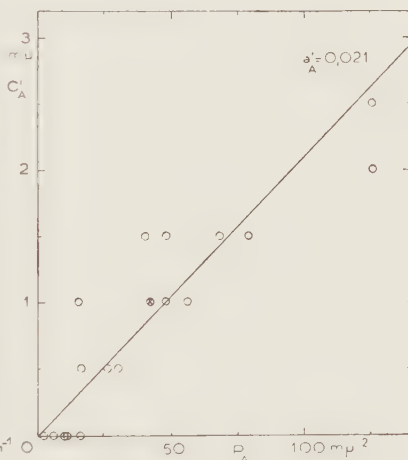


Fig. 6.

en fonction du produit : $P'_A = \Delta\lambda_H^A \cdot \Delta\lambda_{h'}^A$. Compte tenu de la précision des mesures, les points représentatifs se trouvent bien groupés autour de la droite de pente $a'_A = 0,021$.

4° RÈGLES APPROCHÉES « SANS CONTRACTION ». — Dans la relation fondamentale (1) : $\Delta\nu_H = S - aP$, la contraction $C = aP$ représente un terme correctif qui permet d'atteindre une excellente précision pour les règles de calcul que nous en avons déduites dans les différents solvants. Si l'on se contente d'une précision un peu moindre, on peut essayer de

faire disparaître le terme de contraction αP en l'intégrant dans le terme S. Pour cela on considérera que, dans l'intervalle de fréquences étudiées :

$$P \simeq mS \quad \text{et par suite} \quad \Delta\nu_H \simeq 1 - \alpha mS.$$

En représentant graphiquement P en fonction de S (fig. 7) on constate que l'on peut adopter la valeur $m = 350 \text{ cm}^{-1}$ qui conduit à :

$$\Delta\nu_H = 0,93 S \quad (14)$$

et comme :

$$\Delta\nu_H = \bar{\Delta\nu}_R^H + \bar{\Delta\nu}_{R'}^H \text{ (sans contraction)}$$

il en résulte :

$$\bar{\Delta\nu}_R^H = 0,93 \Delta\nu_R^H \quad (15)$$

De même pour les autres solvants :

$$\Delta\nu_s = 0,93 k_s S \quad (16)$$

et :

$$\bar{\Delta\nu}_R^s = 0,93 k_s \Delta\nu_R^H \quad (17)$$

$$\bar{\Delta\nu}_R^A = 1,16 \Delta\nu_R^H \quad \bar{\Delta\nu}_R^E = 1,44 \Delta\nu_R^H$$

et en longueur d'onde :

$$\Delta\lambda_s = 0,93 \lambda_s S \quad (18)$$

et :

$$\bar{\Delta\lambda}_R^s = 0,93 \lambda_s \Delta\nu_R^H \quad (19)$$

$$\Delta\bar{\lambda}_R^H = 74 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H \quad \Delta\bar{\lambda}_R^A = 80 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H \quad \Delta\bar{\lambda}_R^E = 106 \cdot 10^{-4} \Delta\nu_R^H.$$

Comme confirmation la figure 8 montre que la droite représentative

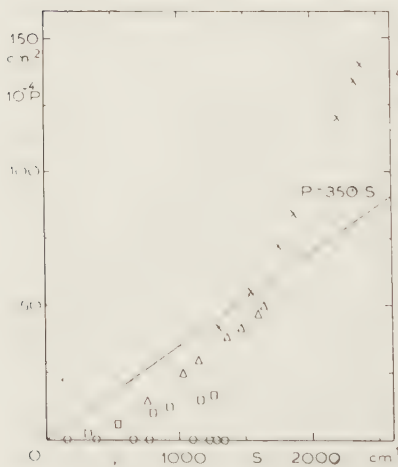


Fig. 7.

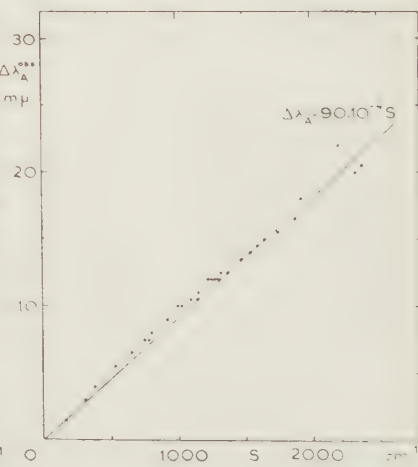


Fig. 8.

des valeurs de $\Delta\lambda_{\lambda}^{\text{obs}}$ en fonction de $S = \Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}} + \Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$, possède bien une pente sensiblement égale à $90 \cdot 10^{-4}$.

A titre d'exemple nous avons calculé, pour l'alcool, les déplacements spécifiques des groupes réduits $\Delta\nu_{\lambda}^{\text{H}}$ et $\Delta\lambda_{\lambda}^{\text{A}}$ ainsi que les systèmes d'incrément de substitutions correspondants Λ_{λ} et $\bar{\Lambda}_{\lambda}$. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

R	$\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$96,5 \cdot 10^{-4}$ $\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$90 \cdot 10^{-4}$ $\Delta\nu_{\text{R}}^{\text{H}}$	$\Delta\lambda_{\lambda}^{\text{A}}$ (m μ)	$\bar{\Delta\lambda}_{\lambda}^{\text{A}}$ (m μ)
Et	150	1,45	1,35	1,5	1,5
iPr	775	7,48	6,97	7,5	7
tBu	1 100	10,6	9,90	10,5	10
Pr	375	3,62	3,38	3,5	3,5
iBu	650	6,27	5,85	6	6
néoP	1 275	12,3	11,5	12	11,5

α_i, β_i	Syst. « H ν »	$96,5 \cdot 10^{-4}$ « H ν »	$90 \cdot 10^{-4}$ « H ν »	Syst. « A λ »	Syst. « A λ »
α_1	150	1,45	1,35	1,5	1,5
α_2	625	6,03	5,62	6	5,5
α_3	325	3,14	2,92	3	3
β_1	225	2,17	2,02	2	2
β_2	275	2,66	2,48	2,5	2,5
β_3	625	6,03	5,62	6	5,5

On voit que le système approché « A λ » est tout à fait semblable au système empirique proposé dans notre travail préliminaire. La différence de 0,5 m μ sur la troisième substitution α provient simplement du fait que nous avons éliminé ici les valeurs anormales de l'hexaméthyl-acétone, alors que nous en avons tenu compte dans notre étude antérieure.

CHAPITRE III

**Le spectre ultraviolet des β -cétols aliphatiques :
influence du groupe hydroxyle
sur la position du maximum d'absorption.**

TABLEAU X

N ^{os}	Cétols	λ'_H	ϵ'_H	λ_H	$\lambda'_H - \lambda_H$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	276,5	15	278,5	- 1
2	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	284	22	283,5	+ 0,5
3	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	286	25	285,5	+ 0,5
4	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	286,5	23	286	+ 0,5
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	278,5	24	280,3	- 1,8
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_3$	278,5	38	280,5	- 2
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	281	25	281,5	- 0,5
8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	283	27	283	0
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHOHCH}_3$	284	32	286	- 2
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	283	30	285	- 2
11	$(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$	287,5	35	290	- 2,5
12	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$	286	25	285,5	+ 0,5
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHC}_4\text{H}_9$	286	37	286	0
14	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$	288	44	289,5	- 1,5
15	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHOHC}_4\text{H}_9$	293,5	55	299,5	6
16	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_3$	288	25	288	0
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	284	24	282,5	+ 1,5
18	$(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	291	33	287	+ 4
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	285	29	283,5	+ 1,5
20	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$	286	31	(285)	(+ 1)
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	286,5	36	288	1,5
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	286	33	287	2
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	290	42	289,5	0,5
24	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	291	43	(290)	(+ 1)
25	$(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	294	38	292	+ 2
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	288,5	41	288,5	0
27	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	291,5	63	291,6	0
28	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COH}(\text{CH}_3)_2$				

Nombres entre parenthèses : Valeurs observées pour la cétone « réduite » correspondante.
Nombres en italiques : Valeurs calculées.

Le seul chromophore présent dans un β -cétol est le groupe carbonyle, mais on peut se demander quelles perturbations apporte au spectre de ce dernier l'introduction d'une fonction alcool en β .

Les résultats rapportés jusqu'ici à ce sujet sont à peu près inexistantes. Si quelques études ont été effectuées sur des α -cétols (²⁰ à ²²), on ne trouve, à notre connaissance dans la littérature, qu'un seul spectre de β -cétol, celui de la pentanol-4 ou 2 figurant dans une publication de Lowry et Lishmund (²²). Ceux-ci observent un déplacement de 6 à 7 m μ vers le bleu, par rapport au maximum de la méthyl-propyl-cétone et

TABLEAU XI

N ^{os}	λ_A	ϵ_A	λ_A	$\lambda'_A - \lambda_A$	λ'_E	ϵ'_E	λ_E	$\lambda'_E - \lambda_E$	y_A	y_A	y_E	y_E
1	276	19	273,5	+ 2,5	270,5	21	267	+ 3,5	3,5	5	9	11,5
2	279,5	24	279,5	0	274,5	30	273,5	+ 1	4,5	4	9,5	10
3	282	27	282	0	277,5	32	276	+ 1,5	4	3,5	8,5	9,5
4	282,5	24	282,5	0	278,5	32	277	+ 1,5	4	3,5	8	9
5	277,5	24	276	+ 1,5	273	30	269,5	+ 3,5	1	4,3	5,5	10,8
6	278,5	37	276	+ 2,5	275	37	269,5	+ 5,5	0	4,5	3,5	11
7	277	26	277,5	- 0,5	272	32	272	0	4	4	9	9,5
8	280	28	279,5	+ 0,5	275	32	274	+ 1	3	3,5	8	9
9	283	32	283	0	279	40	277,5	+ 1,5	1	3	5	8,5
10	281,5	32	282	- 0,5	—	—	—	—	1,5	3	—	—
11	286,5	36	287	- 0,5	—	—	—	—	1	3	—	—
12	282	27	282	0	276,5	32	276	+ 0,5	4	3,5	9,5	9,5
13	282	38	282,5	- 0,5	278	47	277,5	+ 0,5	4	3,5	8	8,5
14	284,5	47	286,5	- 2	—	—	—	—	3,5	3	—	—
15	290	52	291,1	- 1	285,5	42	287,6	- 2	3,5	2,2	8	7,7
16	282	28	284,5	- 2,5	276	36	279,5	- 3,5	6	3,5	12	8,5
17	282	25	278,5	+ 3,5	277	29	272,5	+ 4,5	2	4	7	10
18	290	33	284	+ 6	287	35	279	+ 8	1	3	4	8
19	283	30	280	+ 3	278	37	274,5	+ 3,5	2	3,5	7	9
20	284	33	(282)	(+ 2)	280,5	41	(276,5)	(+ 4)	2	(3)	5,5	(8,5)
21	287,5	37	284,8	+ 2,7	283	47	280,1	+ 3	2	3,2	6,5	8
22	286,5	35	(284)	(+ 2,5)	282	46	(279)	(+ 3)	2,5	(3)	7	(8)
23	288,5	42	286,7	+ 1,8	285	50	282,4	+ 2,5	1,5	3	5	7
24	289	43	(287,5)	(+ 1,5)	285,5	49	(282,5)	(+ 3)	2	(2,5)	5,5	(7,5)
25	292,5	37	290	+ 2,5	—	—	—	—	1,5	2	—	—
26	285,5	42	285,4	0	282	54	280,8	+ 1,2	3	3	6,5	7,7
27	288	50	289,1	- 1	—	—	—	—	3,5	2,5	—	—
28	291	53	293,5	- 2,5	—	—	—	—	—	—	—	—

surtout une augmentation considérable d'intensité ($\epsilon = 171$), mais nous

(²⁰) HEROLD, Z. phys. Chem. (Leipzig), 1933, B **18**, 965.

(²¹) T. M. LOWRY et W. C. G. BALDWIN, J. Chem. Soc., 1935, 704.

(²²) T. M. LOWRY et R. E. LISHMUND, J. Chem. Soc., 1935, 1313.

(²³) E. A. BRAUDE et C. J. TIMMONS, J. chem. Soc., 1953, 3144.

(²⁴) O. SCHINDLER et T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta, 1954, **37**, 667.

(²⁵) R. C. COOKSON et S. H. DANDEGAONKER, J. chem. Soc., 1955, 332.

avons déjà signalé ⁽²⁶⁾ que ce résultat assez surprenant paraît dû à la présence de traces d'acétylacétone, dans l'échantillon utilisé par les auteurs anglais.

Nous avons donc examiné les courbes d'une trentaine de β -cétols à fonction alcool primaire, secondaire ou tertiaire, dans l'hexane, l'alcool et l'eau. Nous nous sommes assuré que tous les corps étudiés étaient non des mélanges d'isomères mais des composés définis dont nous avons caractérisé la structure de façon certaine et vérifié soigneusement la pureté (*). Toutes les fois que cela a été possible nous avons mesuré les spectres au moyen de solutions M/100. Dans l'eau, la faible solubilité des produits nous a souvent contraint à utiliser des solutions M/400 ou M 800. Malgré toutes les précautions prises, la précision de nos déterminations est, dans l'ensemble, légèrement inférieure à celle que nous avons indiquée pour les cétones.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux X et XI, pour les β -cétols primaires, secondaires et tertiaires, classés d'après le nombre de ramifications qu'ils portent entre les deux groupements fonctionnels. Pour chaque solvant nous avons indiqué les valeurs suivantes :

λ'_N : longueur d'onde du maximum d'absorption du cétol.

ϵ'_s : coefficient d'extinction moléculaire.

λ_N : longueur d'onde observée pour la cétone ayant une chaîne carbonée (ou à défaut une structure réduite), identique à celle du cétol.

$\lambda'_s - \lambda_s$: déplacement du cétol par rapport à la cétone correspondante.

$y'_s = \lambda_H - \lambda'_s$ et $y_s = \lambda_H - \lambda_s$: quantités traduisant l'effet du solvant respectivement sur le cétol et la cétone.

1. — **Remarques générales.** — 1° Le spectre d'un β -cétol donné a une forme analogue à celui de la cétone saturée correspondante et sa position est très voisine. La notion de structure réduite, l'influence des ramifications en α et β du carbonyle, les effets de solvant, demeurent valables en première approximation.

2° On observe cependant :

— une exaltation plus ou moins marquée de l'intensité de la bande (de 10 à 90 p. 100 suivant les cas) ;

— des fluctuations de la position du maximum par rapport à celui de la cétone, toujours faibles (inférieures à 5 m μ), mais irrégulières en grandeur et en signe, aussi bien pour différents cétols dans un solvant donné que pour un même cétol dans les divers solvants.

(26) J. E. DUBOIS et P. MARONI, *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 31.

(*) Les méthodes de préparation et de purification des cétols sont décrites dans la troisième partie, chap. premier et II.

3° *Les effets de deux groupes hydroxyles*, de part et d'autre du carbonyle, s'ajoutent sensiblement comme le montre la comparaison des spectres du diacétone-alcool et du triacétone-dialcool (nos 17 et 18).

L'influence du groupe OH en β sur le spectre de la molécule cétonique est donc un phénomène complexe qui dépend simultanément de la structure du cétol et de la polarité du milieu. Nous avons essayé de préciser le rôle de ces deux facteurs sur les variations du maximum d'absorption.

II. — *Influence de la structure du cétol.* — 1° *Les cétoles primaires et tertiaires* qui ne portent pas de ramification en α ont leurs bandes d'absorption décalées de 1 à 5 m μ vers le rouge par rapport à celles des cétones correspondantes. Ce glissement, d'autant plus marqué que la polarité du milieu augmente, est presque complètement annulé lorsque le cétol porte un ou deux substituants en α et devient même négatif dans quelques cas.

2° *Les cétoles secondaires du type* : $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$, faiblement déplacés vers le bleu dans l'hexane, présentent un décalage bathochrome croissant dans l'alcool et dans l'eau. La présence de deux substitutions méthyle ou d'une isopropyle en α paraît inverser le phénomène : le glissement reste alors hypsochrome et de plus en plus accentué quand on passe de l'hexane à l'eau (nos 15 et 16).

III. — *Influence de la polarité du milieu.* — L'examen des dernières colonnes du tableau XI, où nous avons comparé les effets de solvant sur les cétoles : $y'_A = \lambda'_H - \lambda'_A$, $y'_E = \lambda'_H - \lambda'_E$ et sur les cétones correspondantes : $y_A = \lambda_H - \lambda_A$, $y_E = \lambda_H - \lambda_E$ montre que :

— pour tous les cétoles, primaires, secondaires ou tertiaires, ne portant pas de ramification entre les deux groupes fonctionnels, l'influence du milieu est plus ou moins fortement diminuée, les cas extrêmes étant représentés par les composés 6 et 7 ;

— au contraire, les cétoles portant deux groupes méthyle ou un radical isopropyle en α (nos 16 et 15) présentent un effet de solvant nettement plus grand que les cétones correspondantes ;

— enfin, pour tous les autres composés α -substitués, l'influence du solvant est légèrement plus grande dans l'alcool et plus faible dans l'eau.

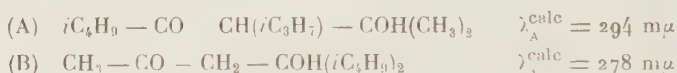
Dans le chapitre qui suit, nous essaierons, dans la mesure du possible, de donner une interprétation qualitative de ces effets complexes de l'hydroxyle, qui paraissent particulièrement sensibles à la géométrie de la molécule et à la polarité du milieu.

IV. — *Règles pratiques pour le calcul de la position du maximum des cétoles.* — D'après ce qui précède, les règles de calcul proposées pour

les cétones ne sont pas, en toute rigueur, applicables aux cétoles. Cependant, en négligeant l'effet de l'hydroxyle on peut, en première approximation, et sans commettre une trop grosse erreur (presque toujours inférieure à ± 2 m μ dans l'hexane ou l'alcool), appliquer aux β -cétoles les règles « en longueur d'onde sans contraction » proposées à la fin du chapitre précédent.

Celles-ci peuvent rendre d'importants services pour déterminer l'orientation de certaines condensations. Si elles ne suffisent pas, en général, pour établir la structure d'un cétole pouvant résulter de la fixation, sur une même molécule associée, de l'un ou l'autre des deux carbanions issus d'une molécule associante dissymétrique, elles permettent par contre de préciser la nature de la molécule associante, par exemple dans certaines condensations mixtes tertiaires.

Ainsi, la condensation magnésienne de la diisobutylcétone sur l'acétone peut conduire *a priori* à deux cétoles (cf. III^e partie, chap. premier) : la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4 (A) ou la méthyl-6 isobutyl-4 heptanol-4 one-2 (B) :



La longueur d'onde du composé isolé, $\lambda_{\text{A}}^{\text{obs}} = 291 \text{ m}\mu$, permet d'affirmer qu'il s'agit en fait du cétole (A) formé avec la diisobutylcétone comme molécule associante.

CHAPITRE IV

Essai d'interprétation des résultats obtenus en ultraviolet.

I. — *Nature des transitions électroniques impliquées dans l'absorption de la lumière ultraviolette par le groupe C=O.* — En tant que chromophore éthylénique comportant un hétéro-atome porteur de paires électroniques libres, le groupe carbonyle peut donner lieu à quatre transitions différentes :

Deux transitions du type N $\rightarrow$ Q correspondant, par définition, au passage d'un électron d'une orbitale non liante localisée sur un atome, à une orbitale de plus haute énergie, par exemple une orbitale anti-liante.

Pour le groupe carbonyle, ces transitions proviennent de l'excitation d'un des électrons de la paire libre $2p$ de l'atome d'oxygène. Dans l'état fondamental ceux-ci sont localisés sur une orbitale atomique

orientée dans la direction y , c'est-à-dire située dans le plan de la molécule, perpendiculairement à la liaison. Sous l'influence de l'excitation lumineuse l'un de ces électrons peut passer sur l'une ou l'autre des deux orbitales moléculaires antiliantes de la double liaison : l'orbitale σ^* , ou l'orbitale π^* formée de la combinaison de deux orbitales atomiques orientées dans la direction x perpendiculaire au plan de la molécule. Ces deux transitions sont désignées respectivement par les symboles : $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ (*). La première est permise par les règles de sélection, la seconde est interdite par suite de la difficulté rencontrée par l'électron pour passer d'une orbitale orientée dans la direction y à une orbitale orientée dans la direction x .

Une transition du type $N \rightarrow V$, provoquée par l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire liante à une de plus haute énergie formée à partir des mêmes orbitales atomiques. Dans le chromophore $C=O$ il s'agit des orbitales liante π et antiliante π^* de la double liaison, on désigne la transition par le symbole $\pi \rightarrow \pi^*$.

Une transition du type $N \rightarrow R$ ou transition de Rydberg qui fait normalement partie d'une série dont les fréquences convergent vers une valeur limite représentant l'énergie d'ionisation de la molécule.

L'attribution de ces diverses transitions aux trois bandes d'absorption présentées par le groupe carbonyle dans l'ensemble du spectre (²⁷), (²⁸), (²⁹) est assez délicate.

Il y a un accord général entre tous les auteurs pour imputer à la transition interdite $n \rightarrow \pi^*$ la bande de grande longueur d'onde apparaissant vers 280 m μ . Pour les autres bandes les opinions divergent.

Selon McMurry et Mulliken (³⁰), (³¹), la bande d'intensité moyenne située aux alentours de 190 m μ serait due uniquement à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ et la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ donnerait lieu à une bande plus lointaine recouvrant partiellement les bandes de Rydberg.

Pour d'autres auteurs (³²), (³³), (³⁴), l'absorption à 190 m μ proviendrait simultanément des deux transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, la bande de la seconde, plus intense, masquant celle de la première tandis que les transitions de Rydberg seraient responsables de l'absorption observée vers 155 m μ .

(²⁷) J. R. PLATT, I. RUSOFF et H. B. KLEVENS, *J. chem. Phys.*, 1943, **41**, 535.

(²⁸) J. R. PLATT et H. B. KLEVENS, *Rev. mod. Phys.*, 1944, **16**, 181.

(²⁹) R. S. HOLDSWORTH et A. B. F. DUNCAN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 311.

(³⁰) H. L. McMURRY et R. S. MULLIKEN, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1940, **26**, 312.

(³¹) H. L. McMURRY, *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 231.

(³²) H. HARTMANN, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1950, **195**, 58.

(³³) A. BRAUDE, *Determinations of Organic Structure by Physical Methods*, Academic Press Inc., New York, 1955, 144.

(³⁴) F. A. MYRSEN, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, **9**, 660.

(*) La lettre n indique que l'électron provient d'une orbitale non liante et l'astérisque désigne par convention une orbitale antiliante.

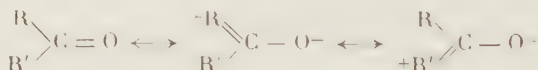
II. — *Influence des substituants alcoyles sur le spectre des cétones.* — On considère généralement que les radicaux alcoyles agissent sur une bande d'absorption ultraviolette déterminée par modification de l'état de polarisation de la molécule sous l'influence des effets inductif et mésomère.

L'effet inductif (I) est défini comme un transfert de charges résultant d'une dissymétrie dans le partage de la paire électronique d'une liaison covalente simple, dissymétrie liée à l'existence d'un moment dipolaire et susceptible de se propager le long d'une chaîne carbonée par un mécanisme analogue à l'induction électrostatique.

Les radicaux alcoyles ne possèdent aucune polarisation propre mais, étant facilement polarisables, ils sont néanmoins capables d'exercer un effet inductif par suite de la polarisation induite que peut leur imprimer un groupe polaire voisin. Ainsi dans les cétones, sous l'influence du groupe carbonyle fortement attracteur d'électrons ils manifestent un effet (+ I) (*) croissant dans l'ordre CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $i\text{C}_3\text{H}_7$, $t\text{C}_4\text{H}_9$.

L'effet mésomère (M) est une polarisation permanente résultant d'un phénomène de résonance dans un transfert tautomère de charges entre un groupe non saturé possesseur d'électrons π et soit un autre groupe non saturé, soit un groupe basique porteur de paires électroniques non liées.

Les radicaux alcoyles ne comportent, à proprement parler, ni électrons π ni paires électroniques libres. Ils peuvent cependant entrer en résonance avec un groupe non saturé comme le carbonyle grâce à leurs propriétés hyperconjugantes (³⁶ à ⁴⁰) :



L'hypothèse de l'hyperconjugaison est assez généralement admise bien que diverses théories demeurent en présence pour expliquer son mécanisme (⁴¹ à ⁴⁶). Cependant plusieurs chercheurs ont émis tout

³⁶ C. K. INGOLD, *Chem. Rev.*, 1934, **15**, 525.

³⁷ J. W. BAKER et N. S. NATHAN, *J. chem. Soc.*, 1935, 1844.

³⁸ V. A. CRAWFORD, *Quart. Rev.*, 1949, **3**, 226.

³⁹ J. W. BAKER, *Hyperconjugation*, The Clarendon Press, Oxford, 1952.

⁴⁰ F. BECKER, *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 97.

⁴¹ F. BECKER, *Fortschr. chem. Forsch.*, 1955, **3**, 187.

⁴² R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE et W. G. BROWN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 41.

⁴³ C. A. COULSON et V. A. CRAWFORD, *J. chem. Soc.*, 1953, 2652.

⁴⁴ A. LOETHUS, *J. amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 24.

⁴⁵ Y. I'HAYA, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1955, **28**, 369 et 376.

⁴⁶ Y. I'HAYA, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1165 et 1171.

⁴⁷ F. A. MATSEN, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, **9**, 651.

(*) Selon la convention de signe adoptée par Ingold (³⁵).

récemment des doutes soit sur la validité même de la notion d'hyperconjugaison ^(47 à 50), soit sur l'importance du rôle qui lui est attribué ^(51 à 53).

La contribution respective des effets inductif et mésomère au déplacement des bandes d'absorption ultraviolettes est particulièrement difficile à déterminer.

Les calculs théoriques ont été effectués principalement pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbures éthyléniques. Si tous les auteurs reconnaissent que l'hyperconjugaison exerce un effet bathochrome, certains l'expliquent par une élévation du niveau de l'orbitale π et un abaissement de celui de π^* ^(54 à 57), tandis que d'autres admettent un accroissement simultané des deux niveaux mais moins sensible sur le second que sur le premier ⁽⁴⁶⁾.

On retrouve les mêmes contradictions en ce qui concerne l'effet inductif ⁽⁴⁶⁾, ⁽⁵⁸⁾, ⁽⁵⁹⁾.

Dans ces conditions, il est bien difficile de transposer des résultats aussi controversés à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones saturées. Il semble cependant qu'on puisse admettre sans ambiguïté les faits suivants :

La résonance qui ne met en jeu que des électrons π est pratiquement sans influence sur l'orbitale non liante de l'atome d'oxygène, y_0 .

L'effet inductif au contraire, qui provoque un relâchement de tout le système électronique vers le carbonyle, élève notablement le niveau de la même orbitale.

Il en résulte qu'un effet inductif (+ I) croissant doit déplacer progressivement la bande $n \rightarrow \pi^*$ des cétones vers le rouge, quelle que soit son influence, de toute manière plus faible, sur l'orbitale π^* . Il n'en est plus de même pour l'hyperconjugaison. Suivant qu'elle abaisse ou élève le niveau π^* la bande peut se trouver déplacée vers le rouge ou vers le bleu.

C'est à cette dernière hypothèse que s'est arrêté Matsen qui attribue à l'effet de résonance des groupes alcoyles le déplacement hypsochrome

⁽⁴⁷⁾ A. BURAWOY et E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1954, 3752.

⁽⁴⁸⁾ A. BURAWOY et E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1955, 2085 et 2557.

⁽⁴⁹⁾ E. SPINNER, *J. chem. Soc.*, 1956, 1590.

⁽⁵⁰⁾ A. BURAWOY et A. R. THOMPSON, *J. chem. Soc.*, 1956, 4314.

⁽⁵¹⁾ W. A. SWEENEY et W. M. SCHUBERT, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4625.

⁽⁵²⁾ W. M. SCHUBERT et W. A. SWEENEY, *J. org. Chem.*, 1956, **21**, 119.

⁽⁵³⁾ W. M. SCHUBERT, J. ROBINS et J. L. HAM, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**,

910.

⁽⁵⁴⁾ R. S. MULLIKEN, *Rev. mod. Phys.*, 1942, **14**, 265.

⁽⁵⁵⁾ W. C. PRICE, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 257.

⁽⁵⁶⁾ A. D. WALSH, *Quart. Rev.*, 1947, **2**, 73.

⁽⁵⁷⁾ V. A. CRAWFORD, *J. chem. Soc.*, 1953, 2061.

⁽⁵⁸⁾ A. D. WALSH, *Annu. Rep. Progr. Chem.*, 1947, **44**, 32.

⁽⁵⁹⁾ C. A. COTLSON, *Proc. phys. Soc.*, 1952, **65** A, 933.

important de la bande de grande longueur d'onde des cétones par rapport à celle des aldéhydes (³⁴). Au prime abord cette interprétation, qui fait jouer un rôle prépondérant à l'hyperconjugaison, paraît assez bien rendre compte des phénomènes observés, mais elle admet implicitement que les bandes des aldéhydes et des cétones sont dues à des transitions identiques. En fait, celles-ci ne le sont pas nécessairement comme l'a montré une étude récente du spectre du formaldéhyde (⁶⁰) : l'état excité de plus basse énergie aurait alors une configuration pyramidale dans laquelle les orbitales π et π^* , se rapprochant l'une de l'autre, deviendraient équivalentes à une paire d'orbitales non liantes, l'une localisée sur le noyau de l'oxygène et voisine de π , l'autre, n_C , localisée sur le carbone à un niveau énergétique nettement inférieur à celui de π^* . La bande de grande longueur d'onde correspondrait au passage d'un électron de l'orbitale non liante de l'oxygène à cette pseudo-orbitale non liante du carbone.

Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire d'attribuer à l'hyperconjugaison un effet aussi important que l'a fait Matsen et l'influence de l'environnement moléculaire sur la bande $n \rightarrow \pi^*$ des cétones saturées peut s'expliquer qualitativement quel que soit le sens, hypsochrome ou bathochrome, du déplacement dû à l'effet mésomère :

— Dans le premier cas, l'augmentation d'effet inductif et la diminution d'hyperconjugaison dans l'ordre CH_3 , C_2H_5 , $i\text{C}_3\text{H}_7$, $t\text{C}_4\text{H}_9$, interviennent simultanément pour déplacer la bande vers le rouge ; on observe la somme des deux effets et on ne peut absolument pas discerner quelle est leur contribution respective.

— Dans le second cas, la diminution d'hyperconjugaison ayant tendance à faire glisser la bande vers le bleu, la position du maximum représente la différence entre les effets mésomère et inductif et il devient indispensable que ce dernier soit prépondérant pour rendre compte du sens des déplacements observés.

Les résultats expérimentaux ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

III. — *Influence du solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones.* — Les premiers travaux effectués à ce sujet ont essayé de relier les déplacements observés à différentes grandeurs caractéristiques du milieu : constante diélectrique, indice de réfraction, etc. (⁶¹), (⁷), (¹⁴), mais n'ont donné aucun résultat probant. Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont repris le problème sur des bases plus théoriques, en tenant compte des diverses forces d'interaction électrostatique susceptibles d'intervenir entre la molécule dissoute et le solvant dans les états fonda-

(⁶⁰) J. C. D. BRAND, *J. chem. Soc.*, 1956, 858.

(⁶¹) G. SCHEIRE, E. FELGOR et G. ROSSIER, *Ber.*, 1927, **60**, 1406.

mentaux et excités (forces de « polarisation permanente »), aussi bien que pendant la transition elle-même (forces de « polarisation momentanée ») (⁶² à ⁶⁶).

1° INTERACTION DIPÔLE-DIPÔLE. — Lorsqu'un composé polaire est placé dans un milieu lui-même polaire, les molécules de solvant orientent leurs dipôles propres vis-à-vis de ceux de la molécule dissoute de manière à lui constituer une enceinte aussi stable que possible qui constitue sa « cage » et le niveau fondamental se trouve abaissé d'une quantité égale à l'énergie de solvation. A la suite de l'excitation lumineuse, la durée de la transition électronique étant courte par rapport à la période de mouvement des noyaux (principe de Franck-Condon) (⁶⁷), le corps dissous atteint son état excité avant que les molécules de solvant aient eu le temps de se réorienter en un nouvel état d'équilibre. Pendant un court laps de temps, le soluté est donc entouré d'une cage de solvant appropriée à l'état fondamental et l'ensemble présente une certaine tension d'orientation.

Lorsque le moment dipolaire décroît pendant la transition, comme c'est le cas pour la bande $n \rightarrow \pi^*$ des cétones saturées (⁶⁶), cette tension apporte à l'énergie de solvation une contribution négative (⁶⁸) égale à l'énergie nécessaire pour réorienter les molécules du solvant. L'énergie de solvation dans l'état de Franck-Condon est donc plus petite que celle dans l'état excité à l'équilibre, et cette dernière est elle-même inférieure à celle de l'état fondamental.

Pour ces deux raisons, on doit observer un déplacement progressif vers le bleu lorsqu'on passe de la phase gazeuse ou d'un hydrocarbure paraffinique à un milieu de plus en plus polaire.

2° LIAISON HYDROGÈNE. — Lorsque le solvant est hydroxylé, les interactions dipolaires précédentes deviennent secondaires et le phénomène prépondérant est alors la formation de complexes par liaison hydrogène, comme l'ont montré Brealey et Kasha pour diverses transitions $n \rightarrow \pi^*$ (⁶⁹).

Le mécanisme reste cependant le même, l'énergie de solvation étant remplacée par l'énergie d'association qui est beaucoup plus grande dans l'état fondamental et s'annule dans l'état excité. En effet la liaison

(⁶²) M. KASHA, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14.

(⁶⁴) H. M. McCONNELL, *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 700.

(⁶⁴) N. S. BAYLISS, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 292.

(⁶⁵) N. S. BAYLISS et L. HULME, *J. chem. Australian*, 1953, **6**, 257.

(⁶⁶) N. S. BAYLISS et E. G. McRAE, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1002.

(⁶⁷) J. R. PARTINGTON, *An advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, Green and Co., London, 1954, **5**, 18.

(⁶⁸) L. PAULING, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 954.

(⁶⁹) G. J. BREALEY et M. KASHA, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4462.

hydrogène, formée par l'intermédiaire des électrons libres $2p$ de l'atome d'oxygène, abaisse le niveau de l'orbitale y_0 d'une quantité égale à l'énergie de liaison. Lors de la transition, l'un des électrons quitte l'orbitale non liante et l'électron restant n'est plus suffisant pour maintenir à lui seul l'association. Celle-ci étant totalement rompue dans l'état excité, l'amplitude du déplacement vers le bleu représente donc l'énergie de la liaison hydrogène qui existait dans l'état fondamental.

Cette interprétation rend bien compte des effets de solvant que nous avons déterminés :

— Les déplacements constatés correspondent effectivement à des énergies de l'ordre de grandeur de celles qu'on attribue généralement à la liaison hydrogène ⁽⁷⁰⁾, ⁽⁷¹⁾ : ainsi pour l'acétone, le glissement hypsochrome observé en passant de l'hexane à l'alcool est de 700 cm^{-1} , correspondant à 2 kcal/mole , et de l'hexane à l'eau, 1700 cm^{-1} , soit $4,8\text{ kcal/mole}$.

— La diminution de l'influence du milieu lorsque le nombre de ramifications croît en α et β du chromophore peut s'expliquer ainsi :

D'une part, à mesure que l'effet inductif (+ I) des substituants alcoyles augmente et que diminue l'hyperconjugaison, le moment dipolaire permanent de la molécule cétonique s'abaisse légèrement ⁽⁷²⁾ et la liaison hydrogène est par suite affaiblie.

D'autre part, la structure même de la molécule et l'accroissement du volume des groupes environnant le $\text{C}=\text{O}$ interviennent vraisemblablement pour diminuer, voire empêcher, les interactions dipolaires (phénomène de l'empêchement stérique à la solvation) ⁽⁵²⁾.

IV. — Influence du groupe hydroxyle en β sur le spectre du carbonyle.

— Grâce à ses propriétés électroniques, le groupe OH peut intervenir pour déplacer la bande carbonyle soit vers le rouge, soit vers le bleu, suivant les cas.

Son effet inductif (— I) et les liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires qu'il peut faire apparaître dans les molécules céto-liquides doivent entraîner un décalage hypsochrome de la bande.

Sa polarisabilité inductomère, supérieure à celle de l'hydrogène, peut être responsable d'un glissement bathochrome du maximum.

Enfin son moment dipolaire propre agissant directement sur le carbonyle ou modifiant la polarisation induite des groupes alcoyles, peut déterminer, selon la configuration stérique de la molécule des déplacements bathochromes aussi bien qu'hypsochromes.

⁽⁷⁰⁾ C. A. COULSON, *Valence*, The Clarendon Press, London, 1952, 301.

⁽⁷¹⁾ H. H. JAFFE, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2373.

⁽⁷²⁾ J. BARTHEL, Communication privée (mesures non publiées sur une série de cétones aliphatiques).

Il est impossible de prévoir *a priori* les influences relatives de ces différents facteurs et, dans cette optique, la complexité des résultats expérimentaux que nous avons constatés se trouve justifiée : chaque β -cétol ou presque constitue un cas d'espèce. On peut tout au plus avancer quelques hypothèses sur l'état d'association des composés qui offrent les exemples les plus typiques de déplacement dans les solvants.

Selon toute vraisemblance, dans les solutions diluées que nous avons examinées (M/100 dans l'hexane et l'alcool, M/100 à M/800 dans l'eau) les liaisons hydrogène intermoléculaires se trouvent à peu près complètement rompues. Dans l'hexane, le cétol peut donc exister principalement soit à l'état libre, soit sous forme de chélate intramoléculaire non conjugué. Dans un milieu hydroxylé il peut se présenter, soit sous forme du même chélate, soit en association intermoléculaire mixte avec les groupes OH du solvant.

Le déplacement vers le bleu observé dans l'hexane pour la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2 par rapport à la cétone correspondante, et le très faible effet de solvant constaté lorsqu'on passe à l'alcool et à l'eau, suggèrent pour ce cétol, en solution diluée, la prédominance d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Au contraire, les longueurs d'onde identiques de la diméthyl-3,3 pentanone-2 et de la diméthyl-3,3 pentanol-4 one 2 dans l'hexane, et la sensibilité considérable du cétol à l'effet de solvant conduisent à penser que cette molécule disubstituée en α existe principalement à l'état libre dans le milieu non polaire, et en association mixte dans le solvant hydroxylé.

Nous verrons dans la deuxième partie que ces hypothèses paraissent assez bien confirmées par l'examen des spectres infrarouges.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans les cétones saturées.

1. — *Résultats de la littérature.* — L'absorption des radiations infrarouges par une molécule cétonique fait apparaître un ensemble de bandes correspondant aux vibrations de valence et de déformation du groupe fonctionnel d'une part, des liaisons C—H et C—C d'autre part. On peut observer également divers harmoniques et des bandes

complexes résultant du couplage de plusieurs vibrations entre elles. L'interprétation de tels spectres est loin d'être achevée même pour le domaine du proche et moyen infrarouge. Seules les vibrations de valence du carbonyle aux alentours de $1\,710\text{ cm}^{-1}$ et la bande d'élongation asymétrique du groupe méthyle vers $2\,960\text{ cm}^{-1}$ (⁷³), (⁷⁴) ont des positions qui paraissent définies sans ambiguïté.

L'examen de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans les cétones saturées, amorcé dès 1905 par Coblenz (⁷⁵) a été complété principalement par les travaux de Lecomte (⁷⁶) puis Titeica (⁷⁷), Cherrier (⁷⁸) et une mise au point très complète a été publiée récemment par Lecomte (⁷⁹). Jusque vers 1948 les nombres d'ondes rapportés sont relativement incertains à cause du pouvoir dispersif insuffisant des spectrographes anciens. A partir des travaux de Hartwell, Richards et Thompson (⁸⁰) la précision des mesures devient suffisante (± 1 à 3 cm^{-1}) et on trouve, dès lors, dans la littérature les fréquences d'une vingtaine de cétones, soit à l'état liquide, soit en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone (⁷³), (⁷⁴), (⁸¹ à ⁸⁸).

Mais, comme en ultraviolet, les types de cétones examinées sont trop peu variés et les valeurs rapportées pour un même composé présentent trop fréquemment des divergences importantes pour que l'ensemble de ces résultats puisse suffire à un examen précis de l'influence de la structure sur la fréquence de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Jusqu'à ces dernières années, la plupart des auteurs admettaient

(⁷³) S. A. FRANCIS, *J. chem. Phys.*, 1951, **19**, 942.

(⁷⁴) B. NOLIN et R. N. JONES, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 5626.

(⁷⁵) W. W. COBLENTZ, *Public Carnegie Inst.*, Washington, 1905, n° 35.

(⁷⁶) J. LECOMTE, Thèse Docteur ès Sciences, Paris, 1924, *C. R. Acad. Sci.*, 1925, **180**, 1481; *J. Phys. et le Radium*, 1945, **6**, 127; *C. R. Acad. Sci.*, 1945, **220**, 41.

(⁷⁷) R. TITEICA, Thèse Docteur ès Sciences, Paris, 1933, *Ann. Phys.*, 1934, **4**, 333.

(⁷⁸) C. CHERRIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 997. Thèse Docteur ès Sciences, Nancy, 1948, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 379.

(⁷⁹) J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 717.

(⁸⁰) E. J. HARTWELL, R. E. RICHARDS et H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc.*, 1948, 1436.

(⁸¹) G. M. BARROW, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 2008.

(⁸²) S. SEARLES, M. TAMRES et G. M. BARROW, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 71.

(⁸³) R. M. STILES, *Dissertation*, Harvard University, 1953.

(⁸⁴) E. GRAY et C. MANGIN, *J. Phys. et le Radium*, 1954, **15**, 9.

(⁸⁵) N. FUSON, M. L. JOSIEN et E. M. SHELTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 526.

(⁸⁶) M. L. JOSIEN et J. LASCOMBE, *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 162.

(⁸⁷) J. LASCOMBE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1227.

(⁸⁸) R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1995.

que l'environnement moléculaire est pratiquement sans effet ⁽⁸⁹⁾, ⁽⁹⁰⁾. En 1954, Fuson, M. L. Josien et Shelton ⁽⁸⁶⁾ examinant les spectres de treize cétones linéaires et trois cétones ramifiées, dans le tétrachlorure de carbone, ont mis en évidence un abaissement faible mais systématique de la fréquence par allongement de la chaîne dans les cétones symétriques ou par introduction d'une ramification en α . Par contre, ils estiment que les substitutions en β du $C=O$ sont sans effet.

II. — *Résultats personnels.* — Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Leitz, automatique, à double faisceau, muni d'un prisme de chlorure de sodium, avec un pouvoir séparateur d'environ 2 cm^{-1} .

Pour la série de cétones déjà étudiées en ultraviolet, nous avons examiné les bandes $\nu(C=O)$ à l'état liquide (films d'environ $5\text{ }\mu$ d'épaisseur) et pour quatre d'entre elles en solution 0.02 M dans le tétrachlorure de carbone (cuves de 1 mm). Le passage de l'état liquide à la solution provoque une faible élévation de fréquence et affine généralement les courbes sans apporter de modifications essentielles à leur forme.

Les erreurs dues à la variation de température de l'appareil, la vitesse d'enregistrement du spectre ou la graduation du papier ont été éliminées en reproduisant systématiquement sur chaque spectrogramme la bande d'étalonnage du polystyrol située à $6.238\text{ }\mu$ (1603 cm^{-1}) ⁽⁹¹⁾. Nous sommes ainsi parvenu à une excellente reproductibilité vérifiée pour chaque échantillon. Dans ces conditions, la précision des déterminations se trouve limitée surtout par la forme même de la bande d'élongation qui est rarement symétrique aussi bien à l'état liquide qu'en solution. Nous donnons donc les valeurs extrêmes entre lesquelles peut se situer le maximum.

Les fréquences $\nu(C=O)$ à l'état liquide sont rassemblées dans le tableau XII. Elles sont en bon accord avec celles que Lascombe et M. L. Josien ⁽⁸⁷⁾ ont déterminées récemment pour une dizaine de cétones en utilisant un prisme de fluorure de calcium.

Pour l'hexaméthylacétone nous retrouvons la valeur rapportée par Cherrier ⁽⁷⁸⁾ et par Stiles ⁽⁸³⁾. Par contre celle de Heilmann, de Gaudemaris et Arnaud ⁽⁸³⁾ pour la pinacoline paraît nettement aberrante. Les nombres d'ondes trop faibles relevés par ces auteurs pour les trois

⁽⁸⁹⁾ Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA, *Structure of Molecule and the chemical Bond*, Butterworth Scientific Publications, London, 1950, 150.

⁽⁹⁰⁾ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954, 114.

⁽⁹¹⁾ E. K. PLYLER et C. W. PETERS, *J. Research Natl. Bur. Standard*, 1950, 45, 462.

TABLEAU XII

Cétones	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$	Cétones	$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$
Me CO Me	1 714-1 716 1 720 ⁽¹⁾	Et CO sHept	1 712-1 713
Me CO Et	1 715-1 717	Et CO sOct	1 712-1 713
Me CO Pr	1 715-1 716	Et CO sNon	1 712-1 713
Me CO iPr	1 712-1 714	Et CO tBu	1 708-1 710
Me CO Bu	1 716-1 717	Et CO (iBu)	1 714-1 716
Me CO iBu	1 714-1 715		1 715-1 717 ⁽¹⁾
Me CO sBu	1 710-1 712	Et CO triEt Me	1 705-1 706
Me CO tBu	1 708-1 709	Pr CO Pr	1 712-1 714
	1 710-1 712 ⁽¹⁾	Pr CO iPr	1 709-1 711
Me CO Pent	1 716-1 717	Pr CO iBu	1 710-1 712
Me CO néoP	1 712-1 714	Pr CO tBu	1 707-1 708
Me CO diEt Me	1 709-1 711	Pr CO néoP	1 710-1 713
Me CO tPent	1 705-1 707	Pr CO diEt Me	1 708-1 710
Me CO Hex	1 717-1 718	iPr CO iPr	1 709-1 711
Me CO néoHex	1 717-1 718	iPr CO tBu	1 706-1 707
Me CO triEt Me	1 702-1 704	Bu CO sBu	1 709-1 712
Me CO Non	1 717-1 719	iBu CO iBu	1 710-1 712
Et CO Et	1 715-1 717	iBu CO tBu	1 707
Et CO Pr	1 714-1 716	tBu CO tBu	1 686-1 687
Et CO iPr	1 712-1 714		1 687-1 688 ⁽¹⁾
Et CO sBu	1 711-1 713	tBu CO néoP	1 708-1 710
Et CO sPent	1 711-1 713	tBu CO diEt Me	1 700-1 702
Et CO sHex	1 712-1 713	néoP CO (iBu)	1 710-1 712

⁽¹⁾ Solutions 0,02 M dans CCl₄.

cétones ramifiées qu'ils ont examinées suggèrent une erreur systématique d'étalonnage.

III. — **Interprétation des résultats : variation de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ avec la structure.** — Bien que cette variation soit nette (de 1 718 à 1 686 cm^{-1} pour l'ensemble des cétones étudiées) elle demeure cependant faible d'un composé à l'autre et ne paraît pas présenter les régularités quantitatives constatées en ultraviolet. Aussi avons-nous seulement cherché à tirer quelques conclusions qualitatives en comparant les effets de l'environnement moléculaire sur le carbonyle, dans les deux domaines du spectre. Dans ce but, nous avons établi le graphique de la figure 9, qui indique les positions des bandes $\text{C}=\text{O}$ en ultraviolet et en infrarouge, les cétones étant classées dans l'ordre de leur déplacement ultraviolet ($\Delta\nu_{\text{UV}}$ croissant).

L'examen du tableau XII et du schéma précédent permet de faire les constatations suivantes :

1° La complication progressive des radicaux alcoyles au voisinage immédiat du groupe fonctionnel déplace les deux bandes caractéristi-

ques vers le rouge. Mais l'intervalle de variation est beaucoup plus grand en ultraviolet qu'en infrarouge, les diminutions relatives de fréquence $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ étant respectivement d'environ 6 p. 100 et 2 p. 100. De plus la distribution des cétones est régulière dans le premier cas, tau-



Fig. 9.

dis que dans le second tous les composés sauf un (l'hexaméthylacétone) se trouvent répartis entre 1 718 et 1 701 cm^{-1} , ce qui correspond à une variation de 1 p. 100 seulement.

2° Pour la vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ la notion de structure réduite reste valable, du moins en première approximation :

— En effet, la longueur de la chaîne est sans influence sur la position de la bande des éthyl-sec-alcoylcétones, qui reste fixe à 1 712 cm^{-1} quand on passe de Et CO sBu à Et CO sNon .

— De même les ramifications en γ n'ont aucun effet comme le montre la comparaison des fréquences des cétones isomères Me CO Hex et Me CO néoHex , toutes deux égales à 1 717-1 718 cm^{-1} .

Toutefois on peut s'attendre à l'intervention de certains facteurs susceptibles de perturber la vibration du carbonyle sans modifier l'énergie de la transition électronique.

— Le cas des méthylcétones linéaires notamment est peu clair : nos résultats semblent montrer, à l'état liquide, une légère augmentation de fréquence avec la longueur de la chaîne alors qu'il a été observé par ailleurs des valeurs à peu près constantes dans le tétrachlorure de carbone ⁽⁸⁵⁾, ⁽⁸⁶⁾ et diminuant nettement en phase vapeur ⁽⁸⁰⁾.

3° La répartition des bandes, dans la partie droite de la figure 9, montre que les plus déplacées sont celles des composés comportant des groupes ramifiés en α surtout lorsqu'ils sont trisubstitués ($t\text{Bu}$, $t\text{Pent}$, triEt Me), tandis que les moins déplacées sont toujours celles des néopentylcétones. Ceci prouve que le rôle des ramifications β est beaucoup moins important que celui des α . Cependant la première « substitution β », par exemple dans les groupes Pr ou $s\text{Bu}$, semble avoir un certain effet d'abaissement de fréquence qui devient particulièrement sensible dans les radicaux diEt Me ou triEt Me :

Me CO iPr : 1 712-1 714 cm^{-1} .

Me CO diEt Me : 1 709-1 711 ».

$\text{Me CO } t\text{Bu}$: 1 708-1 709 cm^{-1} .

Me CO triEt Me : 1 702-1 704 ».

4° Enfin l'hexaméthylacétone sort nettement du domaine de fréquence des autres cétones saturées pour venir se placer dans celui des cétones α - β -éthyléniques aliphatiques ou des phénylcétones (acétophénone : $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{liq}}$ = 1 685 cm^{-1}). Cette particularité est à rapprocher des anomalies spectroscopiques déjà observées en ultraviolet (faible intensité, absence de contraction) pour la même cétone et de sa très faible réactivité chimique. Ce comportement est probablement imputable à la présence de la sixième substitution α qui confère à la molécule une rigidité particulière.

En résumé, s'il paraît impossible de chiffrer d'une manière précise les variations de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ des cétones saturées en fonction de la structure, nous pensons néanmoins avoir établi, ou confirmé, d'une manière certaine :

— l'existence de l'effet d'environnement moléculaire, faible mais systématique,

— l'abaissement de fréquence qui en résulte, de plus en plus accentué à mesure que se complique la structure réduite (en α et β du carbonyle),

— l'importance particulière de la troisième substitution α .

Du point de vue théorique, il est admis que la fréquence d'élongation d'une liaison simple ou multiple en infrarouge dépend simultanément des masses des atomes impliqués dans la vibration et de la constante de force de la liaison considérée. Celle-ci est régie à son tour par la distribution des électrons dans et autour de la liaison, donc par les effets inductifs et mésomères des substituants voisins ⁽⁹²⁾.

Dans une série de composés carbonylés homologues, l'effet de masse des substituants est faible et peut être considéré comme négligeable en première approximation.

D'autre part, d'après les recherches récentes de Bellamy et ses collaborateurs ^(93 à 96), il semble qu'on puisse admettre les faits suivants : dans une molécule cétonique, les carbones en α se trouvant dans le même plan que le carbonyle, les effets mésomère et inductif des radicaux alcoyles interviennent simultanément pour affaiblir le caractère de double liaison, donc pour diminuer la constante de force et déplacer la bande de vibration vers le rouge. Mais on doit tenir compte également de l'effet stérique des groupes et des interactions électroniques complexes susceptibles de se produire entre les substituants voisins.

Les facteurs capables d'influer sur la position de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ en infrarouge sont donc très analogues à ceux qui agissent sur la longueur d'onde du maximum d'absorption en ultraviolet. Toutefois, la fréquence d'élongation est conditionnée par la structure électronique de la molécule dans son état fondamental, tandis que l'énergie de la transition $n \rightarrow \pi^*$ dépend simultanément des configurations des deux états fondamental et excité. En outre, c'est la plus ou moins grande stabilité de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ qui détermine la valeur de la constante de force, tandis que c'est l'excitation d'un électron non lié de l'atome d'oxygène qui provoque la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Ces considérations justifient, au moins qualitativement, les différences observées dans le comportement des deux bandes.

⁽⁹²⁾ R. N. JONES et C. SANDORFY, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York, 1956, 9, 247.

⁽⁹³⁾ L. J. BELLAMY, *J. chem. Soc.*, 1955, 2818 et 4221.

⁽⁹⁴⁾ L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1956, 2753.

⁽⁹⁵⁾ L. J. BELLAMY, L. C. THOMAS et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1956, 3704.

⁽⁹⁶⁾ L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1957, 861 et 863.

CHAPITRE II

Spectres infrarouges des β -cétols :
vibrations fondamentales $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{OH})$.

A la différence de ce qui se passe en ultraviolet, où le chromophore $\text{C}=\text{O}$ est seul responsable de l'absorption, les cétols possèdent deux groupes pouvant donner naissance à des bandes de vibrations fondamentales en infrarouge : le carbonyle et l'hydroxyle. Les deux fonctions sont d'ailleurs susceptibles de réagir l'une sur l'autre par formation de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires en faisant apparaître respectivement dans le milieu un chélate simple ou diverses formes de complexes, dimériques ou polymériques, en chaîne ouverte ou fermée.

Or, l'association mixte d'un composé cétonique avec un solvant hydroxylé déplace la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 10 à 20 cm^{-1} vers les plus courtes longueurs d'onde, ⁽⁸²⁾, ⁽⁹⁷⁾, ⁽⁹⁸⁾. D'autre part, la bande $\nu(\text{OH})$, dans les alcools et les glycols, occupe des positions différentes suivant que le groupe hydroxyle est libre ou associé et suivant le type de complexe dans lequel il est engagé ⁽⁹⁹⁾.

Vibration OH associé :

Intermoléculaire	Polymérique	3 200 à 3 400 cm^{-1}
	Dimérique	3 450 à 3 550 »
Intramoléculaire		3 450 à 3 570 »
<i>Vibration OH libre :</i>		3 590 à 3 650 »

On doit donc s'attendre à trouver dans les β -cétols, au moins à l'état liquide, une bande $\text{C}=\text{O}$ déplacée par rapport à celle de la cétone de même structure et on peut espérer tirer des valeurs $\nu(\text{OH})$ quelques renseignements sur les types d'associations existant dans les molécules étudiées.

1. — *Le spectre infrarouge des β -cétols dans la littérature.* — Jusqu'à présent un seul cétol a été, à notre connaissance, examiné dans l'infra-

⁽⁸⁷⁾ W. GORDY, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 605.

⁽⁸⁸⁾ J. LECOMTE, G. CHAMPETIER et P. CLÉMENT, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 553.

⁽⁹⁹⁾ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, 83.

rouge moyen : le diacétone-alcool pour lequel Rasmussen, Tunncliffe et Brattain ⁽¹⁰⁰⁾ rapportent les valeurs :

$$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{liq}} = 1712 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu(\text{OH})_{\text{liq}} = 3484 \text{ cm}^{-1}.$$

Les auteurs américains en déduisent que ce cétole est associé intramoléculairement à l'état liquide.

Des études plus détaillées, effectuées sur le troisième harmonique de la bande OH, dans le proche infrarouge aux environs de 1μ , ont conduit Badger et Bauer à conclure que le diacétone-alcool est également associé intramoléculairement en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone ⁽¹⁰¹⁾. Par contre, R. Heilmann et L. Freymann ⁽¹⁰²⁾, ⁽¹⁰³⁾ et J. E. Dubois ⁽¹⁰⁴⁾, ⁽¹⁰⁵⁾ appliquant la technique des dilutions à une série de β -cétoles primaires secondaires et tertiaires établissent que tous ces composés, associés intermoléculairement à l'état liquide, se désassocient et passent en partie ou totalement à l'état libre en solution diluée. J. E. Dubois confirme ces résultats grâce à la « méthode à l'orthochlorophénol » à associations intermoléculaires compétitives ⁽¹⁰⁶⁾. Il met par ailleurs en évidence, par l'étude des bandes $2\nu(\text{OH})$ et $3\nu(\text{OH})$ l'importance des effets stériques sur l'association des cétoles ⁽¹⁰⁴⁾.

II. — **Résultats personnels.** — Dans le cadre de ce travail, nous avons déterminé les fréquences fondamentales $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{OH})$, pour l'ensemble de nos cétoles à l'état liquide : tableau XIII. En outre, six d'entre eux, choisis parmi les plus caractéristiques (trois secondaires et trois tertiaires) ont été examinés en solution 0,01 M dans le tétrachlorure de carbone : tableau XIV, et nous donnons, dans les figures 10 à 13, les formes de quelques bandes.

1° VIBRATION $\nu(\text{C}=\text{O})$. — En comparant les positions des bandes carbonyle des cétoles liquides à celles des cétones saturées de même squelette carboné (colonne $\nu(\text{C}=\text{O})$ du tableau XIII), on constate des abaissements de fréquence assez réguliers, dont les valeurs moyennes atteignent 7 à 8 cm^{-1} pour les cétoles primaires et secondaires et environ 12 cm^{-1} pour les cétoles tertiaires.

⁽¹⁰⁰⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF et R. R. BRATTAIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1068.

⁽¹⁰¹⁾ R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 839.

⁽¹⁰²⁾ R. HEILMANN et L. FREYMAN, *Ann. Univ. Grenoble*, 1943, **19**, 131.

⁽¹⁰³⁾ R. FREYMAN et R. HEILMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **249**, 415.

⁽¹⁰⁴⁾ J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **249**, 359. Thèse Docteur ès Sciences, Grenoble, 1947.

⁽¹⁰⁵⁾ J. E. DUBOIS, *Société Scientifique du Dauphiné*, 1947, **26**, P. V, n° 194.

⁽¹⁰⁶⁾ J. E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **249**, 333.

TABLEAU XIII

N°	Cétols	$\nu'(\text{C}=\text{O})$ cétol	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cétone	$\Delta\nu = \nu - \nu'$	$\nu'(\text{OH})$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1 706-1 709	1 715-1 717	8-9	3 430
2	$\text{C}_4\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	1 704-1 707	1 712-1 714	7-8	3 430
3	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	1 701-1 704	1 710-1 712	8-9	3 420
4	$\text{C}_4\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	1 699-1 701	1 708-1 709	8-9	3 435
5	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 706-1 708	1 715-1 716	8-9	3 425
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHONHC}(\text{CH}_3)_3$	1 708-1 710	1 717-1 718	8-9	3 465
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 705-1 708	1 714-1 716	8-9	3 435
8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 705-1 707	1 712-1 714	7	3 435
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 703-1 706	1 709-1 711	5-6	3 435
10	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 704-1 706	1 710-1 712	6	3 445
11	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 702-1 704	1 710-1 713	8-9	3 430
12	$\text{C}_4\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 704-1 707	1 710-1 712	5-6	3 455
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 703-1 706	1 711-1 713	7-8	3 445
13'	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 703-1 705	1 712-1 713	8-9	3 445
14	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 700-1 703	1 708-1 710	7-8	3 450
16	$\text{C}_4\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2\text{CHONHC}_3\text{H}_7$	1 697-1 699	1 705-1 707	8	3 445
17	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1 702-1 705	1 714-1 715	10-12	3 450
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	1 701-1 703	1 714-1 716	13	3 500
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	1 698-1 700	—	—	3 500
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 696-1 698	—	—	3 500
22	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_2\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 697-1 700	—	—	3 505
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 691-1 696	—	—	3 495
24	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 688-1 690	—	—	3 490
25	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1 696-1 698	1 710-1 712	14	3 490
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 693-1 696	—	—	3 490
27	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1 691-1 696	—	—	3 490

Ces déplacements sont du même ordre de grandeur que ceux qui résultent de la mise en solution d'une cétone dans un milieu alcoolique. Il n'est donc pas impossible *a priori* de les attribuer à l'influence de la liaison hydrogène inter- ou intramoléculaire.

TABLEAU XIV

N°s	$\nu_s'(C=O)$	$\nu_l'(C=O)$	$\Delta\nu'(C=O)$	$\nu_s'(OH)$	$\nu_l'(OH)$	$\Delta\nu'(OH)$
6	1 712-1 714	1 708-1 710	4	3 550	3 465	85
9	1 706-1 707	1 703-1 706	1-3	3 550	3 435	115
16	1 702-1 703	1 697-1 699	4-5	3 560	3 445	115
17	1 710-1 712	1 702-1 705	7-8	3 525	3 450	75
19	1 707-1 709	1 701-1 703	6	3 525	3 500	25
25	1 702-1 705	1 696-1 698	6-7	3 505	3 490	15

Les numéros des cétoles sont ceux du tableau XIII.

Pour les quelques composés examinés en solution, l'effet du solvant inerte se traduit par une augmentation de fréquence $\Delta\nu'(C=O) = \nu_s' - \nu_l'$ de 2 à 4 cm^{-1} pour les cétoles secondaires et d'environ 7 cm^{-1} pour les cétoles tertiaires. Ce glissement bathochrome, supérieur à celui qu'on observe généralement pour les cétones, est vraisemblablement attribuable en partie à une diminution d'association.

2° VIBRATION $\nu(OH)$. — Les positions moyennes des vibrations de valence $\nu(OH)$ des cétoles liquides varient avec la nature de la fonction alcool et la bande correspondante apparaît d'autant plus large que la fréquence est plus petite :

Fonction alcool	$\nu(OH)_{liq}^{moy}$
—	—
Primaire	3 430 cm^{-1}
Secondaire	3 440 »
Tertiaire	3 490 »

Le passage à la solution entraîne un déplacement vers le rouge, important pour les cétoles secondaires (de l'ordre de 100 cm^{-1}), beaucoup plus faible pour les cétoles tertiaires (20 cm^{-1}) et intermédiaire pour le diacétone-alcool (75 cm^{-1}). C'est le phénomène inverse qu'on observe pour la bande $C=O$, ce qui montre que les coefficients d'association du carbonyle et de l'hydroxyle ne sont pas forcément identiques, comme on aurait pu le supposer.

Pour les cétoles primaires et secondaires à l'état liquide nos résultats

pourraient s'accorder avec l'existence d'associations polymériques des groupes OH, ne mettant pas en jeu le carbonyle, tandis que les cétoles tertiaires sembleraient présenter surtout soit des associations diméri-

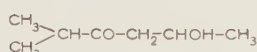
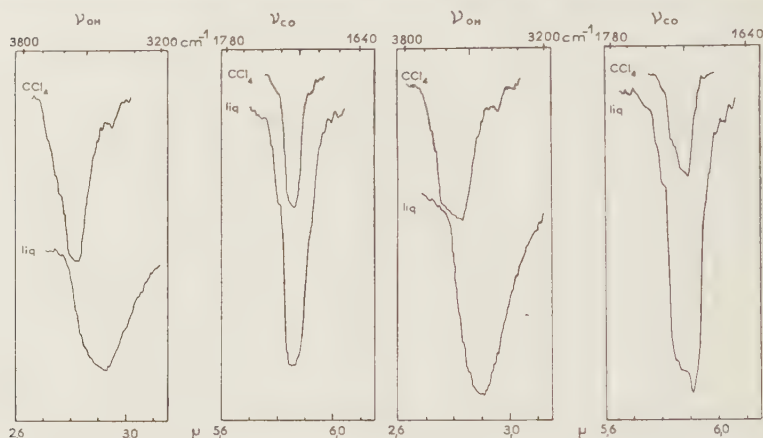


Fig. 10.

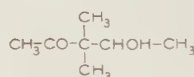


Fig. 11.

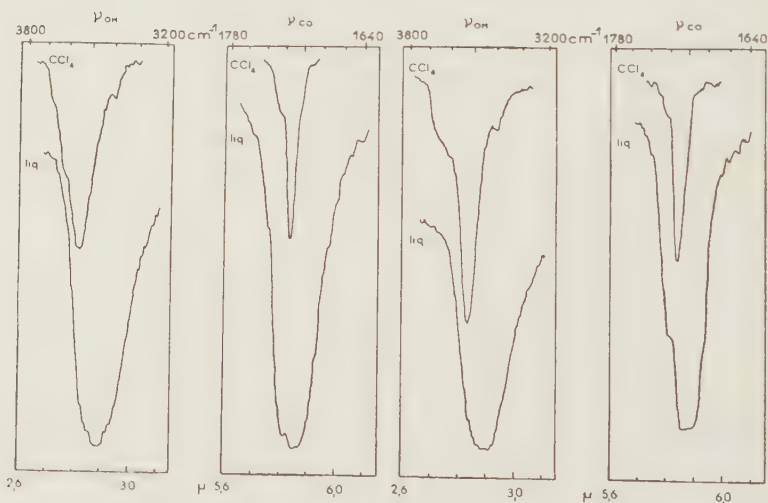


Fig. 12.

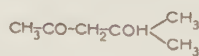


Fig. 13.

ques $>C=O \dots H-O-$ en chaîne ouverte ou fermée, soit des complexes intramoléculaires.

Pour les deux cétoles dont les bandes d'absorption U. V. sont déplacées de façon anormale dans les solvants polaires, l'examen du spectre infrarouge semble confirmer les hypothèses que nous avons envisagées. En solution M/100, la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2 présente une bande assez fine à 3550 cm^{-1} ce qui est bien le domaine de fréquence d'un groupe OH associé intramoléculairement (fig. 12). La diméthyl-3,3 pentanol-4 one-2 au contraire montre une bande large, à pan coupé (fig. 11), vraisemblablement constituée par la superposition de deux bandes situées aux alentours de 3620 et 3540 cm^{-1} , la première pouvant être due à la vibration du groupe OH libre et la seconde à la subsistance d'une certaine quantité de complexe intermoléculaire.

Ces diverses constatations permettent de penser que l'association par liaison hydrogène dans les β -cétoles est un phénomène particulièrement complexe. Il faut vraisemblablement admettre plusieurs types d'agrégats moléculaires existant simultanément et dont les proportions varient avec l'état physique du composé (liquide ou solution plus ou moins diluée), ainsi qu'avec les effets électroniques et stériques au voisinage des deux groupes fonctionnels.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de préparation des β -cétoles.

Exception faite du diacétone-alcool, les β -cétoles ne sont pas des produits commerciaux. On peut les obtenir par condensation nucléophile directe des cétones avec les aldéhydes ou des cétones entre elles. Ces réactions se produisent soit en milieu acide, soit en milieu basique, mais il est indispensable de s'adresser à un agent basique si l'on veut séparer la molécule hydroxylée et non ses produits de déshydratation.

Dans la condensation d'une cétone avec un aldéhyde, ce dernier joue dans tous les cas le rôle de molécule associée. La réaction, réalisée généralement en présence d'une base minérale, conduit aux β -cétoles



suivant que l'aldéhyde mis en jeu est constitué par le formol ou par un homologue supérieur.

Les condensations d'une cétone sur elle-même, ou de deux cétones différentes l'une sur l'autre, permettent d'obtenir respectivement les β -cétols de duplication et les β -cétols mixtes tertiaires tous deux du

type $\text{—CO—}\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}\text{—COH}\diagdown$. Les bases minérales étant le plus souvent inefficaces, on doit s'adresser à des agents plus actifs constitués essentiellement par des composés organomagnésiens mixtes.

Dans ces diverses réactions, lorsque la molécule associante est dissymétrique, le problème se pose de savoir quel est celui des deux carbamions théoriquement prévisibles qui se condense sur le groupe carbonyle polarisé de l'aldéhyde ou de la cétone associés. Expérimentalement on constate une orientation sélective ou très nettement préférentielle dans la condensation d'une cétone avec le formol ou d'une cétone sur elle-même. Par contre, la préparation des β -cétols secondaires conduit fréquemment à des mélanges d'isomères. Nous avons donc été amené à identifier ces produits et dans certains cas nous avons réussi à les séparer.

Nous passerons rapidement en revue les différents cas étudiés en commençant par les plus simples.

1. — **Cétols primaires.** — La condensation des cétones avec le formol, sous l'influence de la soude ou de la potasse, en milieu aqueux ou anhydre, est restée longtemps une opération décevante à cause de la trop grande facilité de polymérisation de l'aldéhyde. En 1951, Hays, Hager, Engelmann et Spurlin⁽¹⁰⁷⁾ ont mis au point un appareillage ingénieux permettant d'introduire au sommet d'une colonne le formaldéhyde et le catalyseur qui rencontrent à contre-courant les vapeurs de la cétone. Grâce à ce dispositif les rendements en cétols primaires atteignent 70 à 90 p. 100.

Orientation des condensations. — Les différents auteurs sont unanimes à admettre que la réaction a lieu par protolyse d'un hydrogène porté par le carbone le plus substitué en α du carbonyle et conduit toujours au cétol le plus ramifié.

En fait, si cette orientation est nettement préférentielle, elle n'est pas toujours absolument sélective. Par exemple, avec la butanone-2 nous avons constaté environ 5 p. 100 de condensation par le CH_3 . Mais nous avons pu, dans tous les cas, isoler les isomères ramifiés par distillation fractionnée.

⁽¹⁰⁷⁾ T. HAYS, G. F. HAGER, H. M. ENGELMANN et M. SPURLIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5369.

II. — **Cétols de duplication.** — En présence des bases minérales, seules l'acétone et la butanone-2 se condensent sur elles-mêmes avec un rendement appréciable. La duplication des cétones supérieures peut être réalisée sous l'influence d'agents organomagnésiens dont les plus actifs sont :

— les composés aminomagnésiens mixtes $\backslash \text{NMgX}$ (J. Colonge, 1934) ⁽¹⁰⁸⁾ ;

— les halogénures d'alcoylmagnésium α -ramifiés $\backslash \text{CHMgX}$ ou $\backslash \text{CMgX}$ (J. E. Dubois, 1947) ⁽¹⁰⁹⁾.

Ces deux catégories de réactifs permettent d'effectuer la duplication de n'importe quelle cétone, linéaire ou ramifiée, à condition que la structure même de cette dernière ne rende pas la condensation impossible, comme c'est le cas pour les cétones qui portent moins de trois hydrogènes en α du carbonyle, ou pour des composés comme la diméthyl-2,6 heptanone-4 ou la diéthyl-3,3 pentanone-2.

Nous avons utilisé pour toutes nos opérations le chlorure d'isopropylmagnésium (introduction lente d'une demi-mole d'agent magnésien dans une mole de cétone à zéro degré).

Orientation des condensations. — La duplication d'une cétone dissymétrique paraît toujours se faire par protolyse d'un hydrogène porté par le carbone le moins substitué en α du carbonyle ⁽¹⁰⁸⁾, ⁽¹⁰⁹⁾, ⁽¹¹⁰⁾. Nous n'avons trouvé aucune exception à cette règle.

En collaboration avec E. Zoch ⁽¹¹¹⁾ nous avons montré en particulier que la duplication de la butanone-2 en milieu magnésien conduit bien à un seul cétole $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COH}(\text{CH}_3) - \text{C}_2\text{H}_5$, contrairement à l'opinion d'autres auteurs ⁽¹¹²⁾ qui pensaient avoir obtenu le mélange des deux isomères.

De même, les duplications de la méthyl-4 pentanone-2 et de la diméthyl-4,4 pentanone-2 se font uniquement par l'intermédiaire du groupe CH_3 bien que nous ayons noté un fait inattendu : les bandes de conjugaison des cétones α - β -éthyléniques correspondantes, dans l'ultra-violet ($\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}}$ 241 et 246 m μ respectivement) ont des longueurs d'onde anormales par rapport à celles qu'on pouvait attendre d'après les règles de Woodward ⁽¹¹³⁾, ⁽¹¹⁴⁾. Mais une étude chimique et spectroscopique, dont l'exposé sortirait du cadre de ce travail, nous a permis d'établir

⁽¹⁰⁸⁾ J. COLONGE, Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon, 1934.

⁽¹⁰⁹⁾ J. E. DUBOIS, C. R. Acad. Sci., 1947, **224**, 1018.

⁽¹¹⁰⁾ V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, Ann. Chim., 1928, **9**, 5.

⁽¹¹¹⁾ E. ZOCH, Diplôme d'Ingénieur, Sarrebruck, 1954.

⁽¹¹²⁾ H. J. SHINE et E. E. TURNER, J. Inst. Petrol., 1950, **73**, 314.

⁽¹¹³⁾ R. B. WOODWARD, J. amer. chem. Soc., 1941, **63**, 1123 ; 1942, **64**, 76.

⁽¹¹⁴⁾ L. K. EVANS et A. E. GILLAM, J. chem. Soc., 1941, 815 ; 1943, 565.

que le déplacement des bandes semble dû, non pas à la présence d'isomères dans les cétones éthyléniques examinées, mais à un effet bathochrome particulier des ramifications en β du chromophore conjugué.

III. — *Cétols secondaires*. — La préparation d'un β -cétol secondaire, par condensation d'une cétone avec tout autre aldéhyde que le formol, peut être réalisée le plus souvent en présence d'une base minérale et dans certains cas particuliers en milieu magnésien.

1° CONDENSATION EN MILIEU BASIQUE. — Avec toutes les cétones qui s'ionisent facilement sous l'influence des bases, l'opération est effectuée en milieu anhydre homogène, par introduction lente de l'aldéhyde liquide ou gazeux, dans un mélange du catalyseur (soude ou potasse méthylalcoolique) et d'un gros excès de cétone qui sert à la fois de molécule associante et de solvant. J. E. Dubois et ses collaborateurs ⁽¹¹⁵⁾, ⁽¹¹⁶⁾ ont déterminé les conditions opératoires et les concentrations en catalyseur susceptibles de conduire aux meilleurs rendements.

Lorsque *la cétone est symétrique*, l'orientation de la réaction ne pose évidemment aucun problème. Une difficulté se présente toutefois avec l'*acétone* qui subit une duplication partielle en diacétone-alcool sous l'influence de la base : sa condensation avec les aldéhydes fournit un mélange de cétoles tertiaire et secondaire, plus ou moins faciles à isoler suivant l'aldéhyde mis en jeu.

Par exemple, avec l'*éthanal*, la pentanol-4 one-2 et le diacétone-alcool ont des points d'ébullition très voisins et leur séparation s'était avérée jusqu'à présent impossible ⁽¹¹⁷⁾, ⁽¹¹⁸⁾. Nous avons pu cependant la réaliser par distillation sous vide sur une colonne à remplissage statique d'environ 60 plateaux théoriques. Mais il est plus pratique de préparer la pentanol-4 one-2 par hydrogénation ménagée de l'acétylacétone en présence de nickel de Raney, suivant la technique de Stutsman et Adkins ⁽¹¹⁹⁾. L'élimination de la dicétone en excès et du pentanediol-2,4, dont on ne peut éviter totalement la formation, est relativement plus facile que celle du diacétone-alcool.

Par contre, avec le *triméthylethanal*, la diméthyl-5,5 hexanol-4 one-2 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $E_b = 57^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4366$ (*) est facile à isoler.

⁽¹¹⁵⁾ J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. chim.*, 1949, **16**, 66 ; 1950, **17**, 61.

⁽¹¹⁶⁾ J. E. DUBOIS et R. LUFT, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 485.

⁽¹¹⁷⁾ L. P. KYRIDES, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 3431.

⁽¹¹⁸⁾ W. CLOSS, Diplôme d'Ingénieur, Sarrebruck, 1954.

⁽¹¹⁹⁾ P. S. STUTSMAN et H. ADKINS, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 3363.

*) Nous ne rapportons ici les constantes que pour les composés qui ne sont pas décrits dans la littérature.

Avec les cétones symétriques supérieures le risque de duplication en milieu basique se trouve à peu près totalement supprimé et l'on obtient de bons rendements en cétoles secondaires avec n'importe quel aldéhyde ⁽¹²⁰⁾. C'est ainsi que nous avons préparé l'éthyl-3 heptanol-2 one-4 $C_3H_7 - CO - CH(C_2H_5) - CHOH - CH_3$, $E_b = 70^\circ$; $n_D^{25} = 1,4380$.

Lorsque la molécule associante n'est pas symétrique, la préparation des β -cétoles secondaires en milieu basique se complique car, dans la plupart des cas, les deux carbanions théoriquement prévisibles réagissent effectivement. Nous nous sommes limité ici aux condensations des méthyl-cétones avec l'éthanal.

Dans ce cas, la réaction demeure sélective lorsque la cétone porte une ou deux ramifications en β du carbonyle et fournit le cétole le moins ramifié ⁽¹²¹⁾, ⁽¹²²⁾, ⁽¹²³⁾ (*).

Par contre, avec les cétones linéaires, on obtient les deux isomères, dans des proportions variables suivant la structure et les conditions opératoires, mais il y a en général une prédominance du cétole le plus ramifié ⁽¹⁾, ⁽¹²⁴⁾ :

— avec la butanone-2, nous n'avons pas réussi à séparer totalement les deux composés, mais nous avons pu isoler à l'état pur la méthyl-3 pentanol-4 one-2 qui constitue 85 à 90 p. 100 du mélange. Quant à l'hexanol-5 one-3 nous l'avons préparée par hydrogénation de la β -dicétone correspondante ;

— avec la pentanone-2, la séparation devient possible sur une colonne de 60 plateaux théoriques et l'heptanol-2 one-4 constitue environ 40 p. 100 du produit condensé.

Enfin, nous avons étudié en détail la réaction de la méthyl-3 butanone-2 avec l'éthanal pour laquelle on admettait jusqu'à maintenant la formation unique du cétole α -disubstitué ⁽¹²⁵⁾, ⁽¹²⁶⁾, ⁽¹²⁷⁾. Nous avons montré qu'en fait elle conduit simultanément aux deux composés :

(A) méthyl-2 hexanol-5 one-3 : $E_b = 64^\circ$; $n_D^{25} = 1,4293$,

(B) diméthyl-3,3 pentanol-4 one-2 : $E_b = 72^\circ$; $n_D^{25} = 1,4410$,

dans les proportions de 40 et 60 p. 100 respectivement.

⁽¹²⁰⁾ J. E. DUBOIS et R. LUFT, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 1153.

⁽¹²¹⁾ J. E. DUBOIS, R. LUFT et F. WEEK, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 2289 ; *Ann. Univ. Saraviensis*, 1952, **2**, 39.

⁽¹²²⁾ J. E. DUBOIS et R. LUFT, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1540.

⁽¹²³⁾ R. LUFT, *Bull. Soc. chim.*, 1957, 181.

⁽¹²⁴⁾ R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1542.

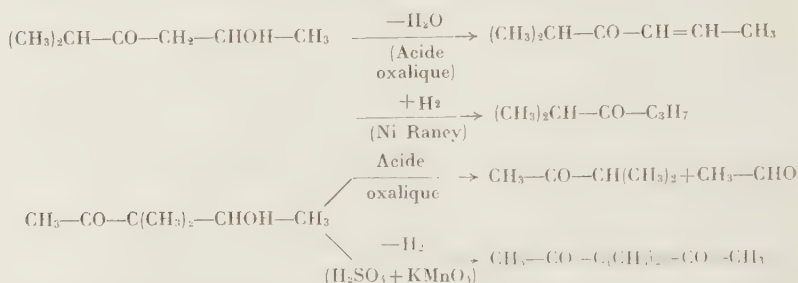
⁽¹²⁵⁾ J. SALKIND, *Zentr. Blatt.*, 1905, **2**, 752.

⁽¹²⁶⁾ J. E. DUBOIS, Thèse Docteur ès Sciences, Grenoble, 1947.

⁽¹²⁷⁾ A. T. NIELSEN et E. B. W. OVIST, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 5165.

(*) Je remercie vivement mon camarade R. Luft qui m'a fourni des échantillons des corps qu'il avait préparés.

Une distillation sous vide, sur forte colonne, nous a permis d'obtenir à l'état pur les deux corps que nous avons caractérisés par l'étude chimique et spectroscopique de leurs différents dérivés (*) :



2° CONDENSATION PAR LES MAGNÉSIENS. — Avec les cétones ramifiées qui donnent de très mauvais rendements en milieu basique et lorsque la duplication cétolique n'a pas lieu, on a intérêt à effectuer une condensation magnésienne en deux étapes ⁽¹²⁸⁾, ⁽¹²⁹⁾ qui donne de bons résultats à condition qu'aucun phénomène d'échange métal-hydrogène ne se produise ⁽¹³⁰⁾. C'est ainsi qu'a été obtenue la méthyl-2 isopropyl-5 nonanol-2 one-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (cristaux blancs, F = 45°-46°).

IV. — **Cétols mixtes tertiaires.** — La condensation de deux cétones différentes l'une sur l'autre pose des problèmes d'orientation et conduit à des mélanges complexes lorsque les deux molécules carbonylées sont simultanément condensables sur elles-mêmes. Aussi n'avons-nous examiné qu'un seul β -cétole mixte tertiaire, la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, résultant de la fixation de la diisobutylcétone sur l'acétone, et obtenue par une méthode magnésienne analogue à celle que nous venons d'indiquer dans le paragraphe précédent. Même dans ce cas, la réaction n'est pas simple : le phénomène d'échange métal-hydrogène a lieu, mais l'anion formé $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2^-$, s'il se condense sur l'acétone pour donner une certaine quantité de semi-phorone :



ne se fixe pas sur la diisobutylcétone. La structure de la diméthyl-2,6 isopropyl-3 heptanol-2 one-4 est confirmée par l'examen du spectre ultraviolet.

⁽¹²⁸⁾ A. T. NIELSEN, G. GIBBONS et C. A. ZIMMERMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4696.

⁽¹²⁹⁾ M. LIEBSCHER, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1956.

⁽¹³⁰⁾ C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1956.

(*) Les détails de ce travail seront publiés par ailleurs.

CHAPITRE II

Purification spectroscopique des β -cétols.

Les composés préparés par l'une ou l'autre des techniques que nous avons indiquées ne sont jamais directement utilisables pour une étude spectrophotométrique précise. La faible intensité de la bande d'absorption ultraviolette la rend en effet si sensible à la présence de traces d'impuretés absorbantes que certaines de celles-ci, à la teneur de 1/1 000, suffisent à altérer complètement la véritable bande cétoïque. Aussi doit-on faire subir aux cétols une purification très poussée, assez délicate, afin de mesurer avec certitude leurs spectres d'absorption véritables.

Les méthodes mises au point pour cette purification étant assez analogues à celles que nous avons décrites antérieurement pour les cétones saturées (¹), nous n'y reviendrons pas en détail.

I. — *Impuretés absorbantes susceptibles d'exister dans les β -cétols.* — Les plus gênantes sont : les composés carbonylés éthyléniques et les composés β -dicarbonylés.

A. — COMPOSÉS CARBONYLÉS ÉTHYLÉNIQUES. — Dans les aldéhydes et les cétones α -éthyléniques, la conjugaison des chromophores $C=C$ et $C=O$ fait apparaître une bande d'absorption très intense ($\epsilon=10$ à 15 000) située entre 210 et 250 m μ (¹¹³), (¹¹⁴), (¹³¹). De plus celle du carbonyle se trouve exaltée et déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Ces deux bandes caractéristiques ne recouvrent pas totalement celle du $C=O$ saturé mais sont d'autant plus gênantes qu'elles s'en rapprochent davantage. En général on observe une altération de la courbe du cétol dès que la teneur en corps éthylénique conjugué atteint 0,5 p. 100.

Les cétones β -éthyléniques présentent une bande d'absorption assez voisine de celle du composé saturé correspondant mais nettement plus intense (¹³²), (¹³³). Une telle impureté, à la teneur de quelques p. 100, risque donc d'augmenter l'intensité de la bande du cétol et parfois de déplacer légèrement son maximum sans qu'une déformation apparente du spectre signale sa présence. Nous avons pu cependant la déceler et la doser d'une manière précise en mesurant la vitesse de fixation du

(¹³¹) E. A. BRACDE et E. A. EVANS, *J. chem. Soc.*, 1955, 3334.

(¹³²) H. F. GRAY, R. S. RASMUSSEN et D. D. TUNNICLIFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1630.

(¹³³) R. C. COOKSON et N. S. VARYAR, *J. chem. Soc.*, 1956, 2302.

brome sur la double liaison suivant la méthode coulométrique mise au point par W. Walisch et J. E. Dubois ⁽¹³⁴⁾, ⁽¹³⁵⁾.

B. — COMPOSÉS β -DICARBONYLÉS. — Dans la quasi-totalité des cétoles secondaires étudiés et dans un certain nombre de tertiaires nous avons constaté la présence de β -dicétone. Celle-ci peut se former au cours de la préparation ou apparaître ultérieurement, soit pendant la distillation, soit par altération lente du composé hydroxycarbonylé.

Les β -cétoles secondaires notamment ont une tendance particulière à l'auto-oxydation. Il est indispensable de les distiller sous atmosphère d'azote ou de gaz carbonique et de les conserver en ampoule scellée à l'abri de la lumière.

L'impureté dicétonique est particulièrement gênante : elle existe en effet, à l'état d'énol, sous forme de chélate conjugué, dont la bande d'absorption est exactement dans le domaine de longueurs d'onde du carbonyle saturé. Son intensité étant environ 500 fois plus grande, elle peut masquer complètement le spectre, et le perturbe déjà lorsque sa teneur est de l'ordre de 0,02 p. 100. La meilleure méthode de détection de la dicétone est le test chimique au perchlorure de fer ⁽¹⁾ dont la sensibilité correspond à celle du spectre ultraviolet.

II. — *Purification des cétoles par distillation fractionnée.* — Les β -hydroxycétone sont trop fragiles et trop sensibles au pH du milieu pour qu'on puisse réaliser leur purification par l'intermédiaire d'un dérivé cristallisé de la fonction alcool ou de la fonction cétone, très difficiles sinon impossibles à obtenir sans déshydratation ni coupure.

On est donc contraint d'effectuer des distillations successives, sous pression réduite, au moyen d'appareils à haut pouvoir de fractionnement.

Nous avons utilisé :

soit des colonnes à remplissage statique, régulées automatiquement, d'un pouvoir de fractionnement équivalent à 60 plateaux théoriques, et mises au point au laboratoire ⁽¹³⁶⁾;

soit un appareillage plus simple, moins puissant mais aussi plus souple, que nous avons spécialement conçu pour cet usage et qui permet de travailler avec de très faibles quantités de produits ⁽¹⁾.

La purification spectroscopique de chaque cétol a exigé deux à cinq rectifications successives. Chaque distillation a été suivie en contrôlant l'indice de réfraction et le spectre ultraviolet des diverses fractions. Les échantillons destinés à l'étude spectrophotométrique n'ont

⁽¹³⁴⁾ J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *J. chim. Phys.*, 1955, **52**, 775.

⁽¹³⁵⁾ W. WALISCH, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebruck, 1956.

⁽¹³⁶⁾ J. E. DUBOIS et F. BECKER, *Ann. Univ. Saraviensis*, 1954, **3**, 3.

été considérés comme purs que lorsque plusieurs fractions consécutives remplissaient simultanément les conditions suivantes :

- Point d'ébullition et indice de réfraction constants.
- Tests au brome et au chlorure ferrique négatifs.
- Spectres ultraviolets identiques en longueur d'onde et en intensité.

Dans ces conditions, nous pouvons affirmer que tous les corps examinés contenaient moins de 0,5 p. 100 de composés carbonylés éthyléniques, conjugués ou non, et moins de 0,01 p. 100 de β -dicétone.

CONCLUSION

Ayant préparé et spécialement purifié une série de cétones et de β -hydroxycétones saturées aliphatiques, nous en avons déterminé les spectres ultraviolets et infrarouges. Notre attention s'est portée essentiellement sur la bande carbonyle et ses variations en fonction de l'environnement moléculaire et du solvant.

Les principaux résultats que nous avons pu dégager, grâce au grand nombre de corps étudiés et à la variété de leur structure sont les suivants :

1° En *ultraviolet*, nous avons montré que la transition $n \rightarrow \pi^*$ est influencée principalement par la « structure réduite » de la molécule, c'est-à-dire par le nombre et la position des substituants placés en α et β du chromophore, et secondairement par la polarité du solvant, surtout lorsque celui-ci est capable de former des liaisons hydrogène avec le carbonyle.

Une étude quantitative comparée des déplacements observés nous a conduit à définir un certain nombre de paramètres permettant de chiffrer les différents effets qui entrent en jeu.

— Le déplacement de fréquence dans l'hexane, $\Delta\nu_H$, qui est une fonction des contributions spécifiques des radicaux alcoyles, ou encore des incréments de substitutions α et β , peut être utilisé pour exprimer quantitativement la « structure réduite ».

— Le « paramètre de contraction », α , qui figure dans l'expression de $\Delta\nu_H$, représente l'interaction des groupes alcoyles situés de part et d'autre du chromophore.

— Les « paramètres de solvant » A_s et b_s mesurent respectivement la « force » de celui-ci, c'est-à-dire son action sur la cétone de base, l'acétone, et la sensibilité propre de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones saturées à l'effet du milieu. Ils permettent de relier empiriquement les variations de ce dernier à la structure de la molécule.

Ces notions nous ont conduit à établir une règle générale de calcul de la position du maximum d'absorption des cétones, ainsi que des

règles particulières valables pour trois solvants types : l'hexane, l'alcool et l'eau.

Le cas des β -cétols est un peu plus complexe. Les considérations précédentes restent valables, mais il se superpose une influence du groupe hydroxyle situé en β , qui provoque, pour la position de la bande, de petites fluctuations que nous avons essayé de relier à la structure et qui semblent dépendre beaucoup de la géométrie de la molécule et de son état d'association.

2° En *infrarouge*, la nature même du problème et les moyens expérimentaux dont nous disposions, ne nous ont pas permis d'effectuer une étude aussi quantitative. Nous avons cependant établi clairement l'effet de l'environnement moléculaire sur la vibration de valence $C=O$ et l'abaissement de fréquence qui en résulte, beaucoup plus faible mais aussi indubitable qu'en ultraviolet.

L'examen comparé des bandes fondamentales $\nu(C=O)$ et $\nu(OH)$ dans les β -cétols et les cétones correspondantes, à l'état liquide et dans un solvant inerte, a confirmé et même étendu les résultats pressentis en ultraviolet, concernant la structure et l'état d'association des β -hydroxy-cétones.

3° *Qualitativement*, l'ensemble des phénomènes observés s'explique assez bien dans le cadre des conceptions actuelles qui font intervenir les effets électroniques des substituants.

Quantitativement, les données théoriques sont encore trop limitées et mouvantes pour que les conclusions qu'on peut en tirer aient une valeur définitive. On ne peut espérer atteindre des interprétations vraiment cohérentes avant d'avoir réussi à traiter les systèmes considérés, avec une approximation suffisante, par les méthodes de la mécanique quantique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	
<i>Chapitre premier.</i> — Variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption ultraviolette, suivant la structure des cétones saturées aliphatiques	3
I. — Résultats de la littérature	3
II. — Résultats personnels antérieurs	4
III. — Buts du présent travail	7
<i>Chapitre II.</i> — Règles de calcul pour la position du maximum d'absorption des cétones dans différents solvants. « Paramètres de structure » et « paramètres de solvant »	8
I. — Spectres dans l'hexane, l'alcool éthylique absolu et l'eau (tableaux I à III)	8
II. — Contributions spécifiques des groupes alcoyles à la variation de fréquence dans l'hexane. Loi de contraction (tableaux IV et V)	12
III. — Règles de calcul pour la fréquence du maximum d'absorption des cétones dans l'hexane (tableau VI).....	16
IV. — Détermination des effets de solvant en fonction de la structure (tableau VII)	18
V. — Calcul de la position du maximum des cétones dans l'alcool et dans l'eau	20
1° Calcul à partir des fréquences d'absorption dans l'hexane (tableau VIII)	20
2° Signification des paramètres de solvant A_s et B_s	22
3° Règles dans l'alcool et dans l'eau. Calcul des paramètres de contraction	23
4° Règles approchées « sans contraction » (tableau IX).....	25
<i>Chapitre III.</i> — Le spectre ultraviolet des β -cétols aliphatiques. Influence du groupe hydroxyle (tableaux X et XI).....	28
I. — Remarques générales	30
II. — Influence de la structure du cétole	31

	Pages
III. — Influence de la polarité du milieu	31
IV. — Règles pratiques pour le calcul de la position du maximum d'absorption des cétoles.....	31
<i>Chapitre IV.</i> — Essai d'interprétation	32
I. — Nature des transitions électroniques impliquées dans l'absorption de la lumière ultraviolette par le groupe carbonyle	32
II. — Influence des substituants alcoyles. Effets inductif et mésomère	34
III. — Influence du solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$	36
IV. — Influence du groupe hydroxyle en β	38

DEUXIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence $\nu(\text{C} = \text{O})$ des cétones saturées en infrarouge.....	39
I. — Résultats de la littérature.....	39
II. — Résultats personnels (tableau XII)	41
III. — Interprétation. Variation de la fréquence $\nu(\text{C} = \text{O})$ avec la structure fig. 9	42
<i>Chapitre II.</i> — Spectres infrarouges des β -cétoles : vibrations fondamentales $\nu(\text{C} = \text{O})$ et $\nu(\text{OH})$	46
I. — Le spectre infrarouge des β -cétoles dans la littérature..	46
II. — Résultats personnels ((tableaux XIII et XIV) et interprétation	47

TROISIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Méthodes de préparation des β -cétoles.....	51
I. — Cétoles primaires	52
II. — Cétoles de duplication	53
III. — Cétoles secondaires	54
IV. — Cétoles mixtes tertiaires	56
<i>Chapitre II.</i> — Purification spectroscopique des β -cétoles.....	57
I. — Impuretés absorbantes susceptibles d'exister dans les β cétoles	57
II. — Purification par distillation fractionnée	58
CONCLUSION	59

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le paramagnétisme des ferrites.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 décembre 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

